

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Tehnoloogiainstituut

## **Biopolümeersete membraanide valmistamine ja iseloomustamine elektroaktiivsete polümeeride rakenduseks**

Magistritöö (30 EAP)

Materjaliteadus

Kadi-Anne Küppar

Juhendajad: PhD Kaija Põhako-Esko

PhD Martin Järvekülg

Tartu 2017

## **Biopolümeersete membraanide valmistamine ja iseloomustamine elektroaktiivsete polümeeride rakenduseks**

Töös teostati želatiini, kitosaani ja želatiin-kitosaani komposiidi elektroketrus, hinnati nanokiuliste membraanide morfoloogiat ja selle muutust erinevate kontsentratsioonidega polümeerilahuse korral, kasutades skaneeriva elektronmikroskoobi analüüsi. Uuriti saadud membraanide käitumist palju kasutatud ja uudsete bioühilduvate ionsete vedelike elektrolüüdi reservuaarina. Valmistati želatiinmembraanidest ioonsed elektroaktiivsed polümeer (IEAP) aktuaatorid kasutades elektrodmaterjalina polüpürrooli, mille biosobivus on tõestatud, ning nendega viidi läbi liigutusulatuse katsed. Želatiinmembraanid toimisid IEAP aktuaatorites elektrolüüdi reservuaaridena.

**Märksõnad:** ioonsed elektroaktiivsed polümeerid (IEAP), elektroketrus, želatiin, kitosaan, bioühilduv IEAP.

**CERCS koodid:** P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, phase equilibria. P260 Tahke aine: elektrooniline struktuur, elektrilised magneetilised ja optilised, omadused, ülijuhtivus, magnetresonants, spektroskoopia.

## **Preparation and characterization of biopolymer membranes for electroactive polymers**

Gelatin, chitosan and gelatin-chitosan composite fibers were prepared via electrospinning. The morphology of the prepared membranes and its variations altering the concentration of polymer solutions were studied using scanning electron microscopy. The membranes ability to act as an electrolyte reservoir was studied using well-known and novel biocompatible ionic liquids. Ionic electroactive polymer (IEAP) actuators were prepared from gelatin membranes and polypyrrole, which biocompatibility has been proved, as electrodes. Displacement studies were conducted for the composed EAPs. Gelatin membranes acted as good electrolyte reservoirs in IEAP actuators.

**Keywords:** ionic electroactive polymers (IEAP), electrospinning, gelatin, chitosan, biocompatible IEAP.

**CERCS codes:** P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria. P260 Condensed matter: electronic structure, electrical, magnetic and optical properties, superconductors, magnetic resonance, relaxation, spectroscopy

# SISUKORD

LÜHENDITE LOETELU .....	6
SISSEJUHATUS .....	8
1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....	9
1.1. Elektroketruse meetod kiudude tootmiseks polümeeridest .....	9
1.1.1. Elektroketruse protsessi kirjeldus .....	10
1.1.2. Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetrid .....	11
1.1.2.1. Lahuse omadused .....	11
1.1.2.2. Protsessi parameetrid .....	13
1.2. Ioonised vedelikud (IL) .....	15
1.2.1. IL-de toksilisus .....	16
1.3. Želatiin .....	18
1.4. Kitosaan .....	19
1.5. Elektroaktiivsed polümeerid (EAP) .....	21
1.6. Elektrokeemiline polümerisatsioon .....	22
1.7. Polüpürrool .....	23
2. EKSPERIMENTAALNE OSA .....	24
2.1. Kasutatud kemikaalid .....	24
2.2. Kitosaani hüdroolüüs .....	26
2.3. Elektroketrus .....	26
2.3.1. Lahuste valmistamine .....	26
2.3.2. Nanokiudude formeerimine .....	27
2.4. Želatiinmembraanide ristsidestamine .....	28
2.5. Elektrokeemiline süntees .....	28
2.6. Membraanide analüüs .....	29
2.6.1. Paksuse mõõtmine ja IL sissevõtt .....	29
2.6.2. Ioonjuhtivuse mõõtmine .....	30
2.6.3. SEM ja kiudude ruumtiheduse määramine .....	30
2.7. EAP liigutusulatuse mõõtmine .....	31
3. TULEMUSED JA ANALÜÜS .....	32
3.1. Kitosaani elektroketrus .....	32
3.2. Kitosaanikiudude iseloomustus .....	34
3.2.1. Kitosaanikiudude diameetrite iseloomustamine .....	34
3.2.2. Kitosaanikiudude morfoloogia .....	35
3.3. Želatiinikiudude iseloomustus .....	38
3.3.1. Želatiinikiudude morfoloogia ja diameetrite iseloomustamine .....	38
3.3.2. Membraanide ruumtihedused .....	39
3.3.3. Membraanide IL sissevõtt .....	39
3.3.4. IL-ga immutatud membraanide ioonjuhtivuse määramine .....	40
3.4. Želatiini ja kitosaani komposiitkiud .....	43
3.4.1. Komposiitkiudude elektroketrus .....	43
3.4.2. Komposiitkiudude morfoloogia ning želatiin- ja komposiitmembraanide võrdlus .....	44

3.5. EAP-de iseloomustus .....	46
3.5.1. EAP-de IL sissevõtt .....	46
3.5.2. EAP-de aktuaatorite liigutusulatuse mõõtmine .....	47
KOKKUVÕTE .....	49
SUMMARY .....	50
TÄNUSÕNAD .....	51
KASUTATUDKIRJANDUS .....	52
LISAD .....	57

## LÜHENDITE LOETELU

IEAP – ioone elektroaktiivne polümeer

PVdF – polüvinülideen fluoriid

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

IL – ioonsed vedelikud

RTIL – toatemperatuurne ioonsed vedelikud

[EP]Br/AlCl<sub>3</sub> – 1-etüülpüridiinium bromiid/alumiiniumtrikloriid lahus

[BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] – tetrafluoroboraat

[AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>] – tetrakloroaluminaat

[PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] – heksafluorofosfaat

[TFSI] - bis(triflorometüül-sulfonüül)imiid

[BMIm]Br – 1-butüül-3-metüülimidasoolium bromiid

[BMIm]Cl – 1-butüül-3-metüülimidasoolium kloriid

DNA – desoksüribonukleiinhape

[MIM] - metüülimidasoolium

REACH – Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction on Chemicals

[Ch]Cl – koliin kloriid

EAP – elektroaktiivne polümeer

PEDOT – polü(3,4-etüleendioksütiofeen)

JP – juhtivpolümeer

AcOH – äädikhape

NaOH – naatriumhüdroksiid

EG – etüleenglükool

NaDBS – naatrium-dodetsüülbenseensulfonaat

[EMIm][TFSI] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(triflorometüülsulfonüül)-imiid

[EMIm][OTf] – 1-etüül-3-metüülimidasoolium triflorometaansulfonaat

[Ch][Glu] – koliin glutaraat

[Ch][Mal] – koliin malonaat

wt % – massiline kontsentratsioon

## SISSEJUHATUS

Tänapäeva materjaliteadus areneb looduses leiduvate süsteemide imiteerimise suunas. Materjale, mis on võimelised välise stimulatsiooni mõjuga oma omadusi pöördvalt muutma, nimetatakse arukateks materjalideks (ingl. keeles *smart materials*). Erinevalt klassikalistest piiratud funktsioonidega robotitest, mis on robustsed, rasked ja raskesti miniaturiseeritavad, on elektroaktiivsete polümeeridest (EAP) moodustatud süsteemid kerged, pehmed, painduvad ja miniaturiseeritavad. Selliseid materjale saab potentsiaalselt kasutada bioinspireeritud robotite, aktuaatorite, sensorite, bioorganismides ainete eraldussüsteemide valmistamiseks. Seetõttu on oluline uurida materjale moodustamaks bioühilduvaid EAP-sid. Rakendusest tulenevalt on mõistlik uurida juba meditsiinis kasutust leidnud biomaterjale, mis sobituvad bioorganismide ekstratsellulaarse maatriksiga nagu želatiin ja kitosaan.

Antud töö eesmärgiks on valmistada EAP, kasutades nendest valmistatud bioühilduvaid membraane. Selle eesmärgi saavutamiseks on vaja valmistada želatiinist ja kitosaanist membraanid, mille valmistamisviisiks antud töös on elektroketrus. Vajalik on leida sobivad elektroketruse tingimused. Samuti on eesmärgi saavutamiseks vaja testida membraane EAP rakenduses.

Töös teostati želatiini, kitosaani ja želatiin-kitosaani komposiidi elektroketrus, hinnati nanokiuliste membraanide morfoloogiat ja selle muutust erinevate kontsentratsioonidega polümeerilahuse korral, kasutades skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) analüüsi. Uuriti saadud membraanide käitumist EAP-de rakenduses kasutust leidnud ionsete vedelike (IL) ja uudsete bioühilduvate IL elektrolüüdi reservuaarina. Valmistati želatiinmembraanidest EAP aktuaatorid kasutades elektrodmaterjalina polüpürrooli, mille biosobivus on tõestatud, ning nendega viidi läbi liigutusulatuse katsed.



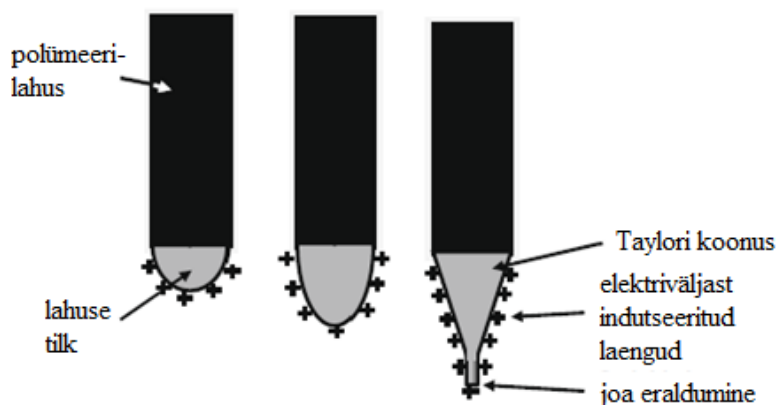
# **1. KIRJANDUSE ÜLEVAADE**

## **1.1 Elektroketruse meetod kiude tootmiseks polümeeridest**

Elektroketrus on protsess elektrostaatiliste kiudude formeerimiseks. Esimest korda kirjeldati seda protsessi 1897 aastal, kuid esimesed üksikasjalikud kirjeldused elektroketrusest pärinevad 1930-ndatest aastatest, kui 1934 a. Anton Formhals esitas oma patenditaotluse, mis kirjeldab kiu formeerimist polümeersest lahusest või sulamist ülikõrge elektrivälja mõjul. Kedrata saab laias valikus looduslikke ja sünteetilisi materjale (polümeere). Elektroketruse protsessi eeliseks on pidev kiudude formeerimine, mida mehhaanilistes ketrusprotsessides ei saavutata. Kasutades lisandeid saadakse koheselt komposiit, kus kiustruktuuri moodustavad materjal ja lisandid.<sup>1,2,3</sup>

Elektroketrus on efektiivne ja lihtne meetod tootmaks kiudusid, millel on suur eripind, reguleeritav poorsus ning mille kuju ja suurust saab laias vahemikus muuta. Protsessi käigus saab jälgida kiu formeerimist ja protsessi toimumise ajal on võimalik parameetreid muutes leida optimaalsed tingimused kiu moodustumiseks. Tihti on saadud kiudude elastsusmoodul võrreldes lausmaterjali või suurema diameetriga fiibriga võrreldes kõrgem. Elektroketruse teel on võimalik valmistada kiudusid diameetritega alates kümnetest nanomeetritest kuni kümnete mikromeetriteni. Elektroketrusel saadud kiudusid kasutatakse nanokatalüüsis, koetehnoloogias, kaitseriietustes, tervishoius, biotehnoloogias ning kaitse- ja julgeolekuvaldkonnas.<sup>4,5</sup>





Joonis 2. Taylori koonuse moodustumine.<sup>4</sup>

Elektroketruse seadmes kasutatav kollektor võib olla statsionaarne või pöörlev. Pöörleva kollektori puhul on võimalik saada orienteeritud kiudusid. Kollektor koosneb tavaliselt elektrit juhtivast materjalist nagu alumiinium-foolium. Kollektori valmistamiseks kasutatakse ka mittejuhtivaid materjale, kuid sellisele kollektorile kogutud kiud omavad väiksemat pakketihedust võrreldes nendega, mis on kogutud juhtiva kollektoriga.<sup>11</sup>

## 1.1.2 Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetrid

Elektroketruse protsessi mõjutavad parameetreid saab klassifitseerida kolme kategooriasse: lahuse omadused, protsessi parameetrid ja ümbritseva keskkonna parameetrid.<sup>5, 12</sup>

### 1.1.2.1. Lahuse omadused

Elektroketruse läbiviimiseks tuleb esmalt polümeer viia voolavasse olekusse. Selleks polümeer lahustatakse või sulatatakse. Polümeerilahuse omadused avaldavad mõju kiudude morfoloogiale. Omaduste hulka kuuluvad kontsentratsioon, viskoossus, lahuse juhtivus, pindpinevus, polümeeri molekulmass ja dielektriline läbitavus.<sup>5,12</sup>

## ***Kontsentratsioon***

Kontsentratsioon mõjutab märgatavalt elektroketruse tulemust. On leitud, et väga madala kontsentratsiooniga lahuste ketrusel tekivad kiudude asemel piisad. Madalama kontsentratsiooni puhul esineb kiududes rohkem helmeid, mis on piki kiud esinevad suurema diameetriga lahuse moodustised. Madalama kontsentratsiooni puhul on vaja suuremal lahusekogusel aurustuda enne kollektorile jõudmist ja seetõttu võivad kollektorile koguneda märjad kiud. Märjade kiudude puhul tekivad kiukimbud ja kiudude vahel liitekohad. Teatud kriitilisest kontsentratsioonist kõrgemal jõuab lahusti täielikult aurustuda ning kollektorile kogunevad kuivad kiud. Muutes kontsentratsiooni optimaalsema väärtuse poole, väheneb kiududes helmeste arv, helmed pikenevad ja õige kontsentratsiooni puhul neid ei esine ja saavutatakse ühtlane kiustruktuur. Kontsentratsiooni tõus suurendab polümeeride aheldatust ja juga püsib ühtlane kogu protsessi ajal.<sup>8</sup> Kontsentratsiooni tõstes ja samal ajal pindpinevust langetades, on võimalik kedrata helmesteta ühtlasi kiudusid, kuid kontsentratsiooni suurenemisega suureneb ka elektrokedratud kiudude diameeter.<sup>13</sup> Väga kõrge kontsentratsiooni puhul on elektroketrus takistatud joa ebaühtlasest liikumisest lahuse suure koheksiooni tõttu.<sup>8</sup>

## ***Viskoossus***

Lahuse viskoossus, polümeeri kontsentratsioon ja molekulaarmass on omavahel korrelatsioonis seega on lahuse viskoossust võimalik reguleerida muutes polümeeri kontsentratsiooni lahuses. Lahuse viskoossus määrab lahuse kontsentratsioonivahemiku, kus on võimalik elektrokedrata pidevat kiudu. Viskoossuse vahemik, milles on võimalik läbi viia elektroketrust, erineb iga polümeerilahuse korral. Lahuse viskoossus on üks olulisematest mõjufaktoritest, millest sõltub kiudude morfoloogia (suurus ja diameeter). Kasutades elektroketrusel madala viskoossusega lahuseid, ei teki ühtlast kiu formeerimist ning saadakse helmestega kiud. Helmeste tekkimine on tingitud tugevast pindpinevusest. Väga madala viskoossuse puhul toimub lahuse pritsimine elektroketruse asemel. Kõrge viskoossusega lahuse puhul esineb jugade väljutamist lahusest ning kiudude ühtlast formeerimist ei toimu.<sup>11, 14</sup>

### ***Pindpinevus***

Lahuse pindpinevus määrab ära, kui suurt pinget on vaja rakendada, et formeeruksid kiud. Elektroketruse läbiviimiseks rakendatud pinge mõju peab olema tugevam kui polümeeri lahuse pindpinevus. Kõrge pindpinevus ei võimalda protsessis ühtlase joa moodustumist ning tekivad laiali pihustatud tilgad. Vähendades pindpinevust on võimalik teostada elektroketrust madalamal pingel ja tulemuseks tekivad helmesteta kiud. Samas ei saa pindpinevus olla liiga madal, sest see hoiab ära lahuse kiire tilkumise nõelast.<sup>4</sup>

### ***Elektrijuhtivus***

Elektrijuhtivus mõjutab joa moodustumist, nimelt elektrijuhtivuse tõstmisega väheneb kiudude diameeter ja helmeste teke. Liiga suure elektrijuhtivuse korral ei ole juga stabiilne ning Taylori koonus paindub suurel määral ja kiud kogunevad väga laia pinna ulatuses. Lahuse elektrijuhtivus on oluline parameter, sest viskoosset polümeerilahust venitatakse vastastikuste laengute olemasoluga lahuse pinnal ja rohkem laenguid saab liikuda suurema elektrijuhtivuse korral. Lahuse elektrijuhtivus sõltub polümeeri ja lahusti valikust, kuid ka vabade ionide olemasolust. Vabasid ioone saab lahusesse lisada soolade või ionsete vedelikega. Elektrijuhtivuse suurendamine võimaldab kedrata helmevabasid ja peenemaid kiude, kuna polümeerilahust venitatakse elektriväljas rohkem.<sup>4,10,15</sup>

## **1.1.2.2. Protsessi parameetrid**

### ***Vahemaa kollektorini***

Vahemaa ehk kaugus kollektorini mõjutab kiudude diameetrit ja morfoloogiat. Oluline on leida piisav vahemaa, et lahusti jõuaks aurustuda ning kollektorile jõuaksid kuivad kiud. Vahemaa muutus mõjutab elektrivälja tugevust ja mõjutab lahuse aurustumise kiirust. On tehtud uuringuid, mis väidavad, et suurendades vahemaad kollektorini, saadakse peenemad kiud, kuid on ka vastupidiseid näiteid, kus vahemaa suurendamisel saadakse paksemad kiud elektrivälja tugevuse kahanemise tõttu. Helmeste teke on tingitud liiga väikesest või suurest vahemaast.<sup>4,10</sup>

### ***Pealeantav lahusekiirus***

Lahusekiirus nõelaotsa ja kollektori vahel on võrdne pealeantava lahusekiirusega ehk lahuse pumpamiskiirusega.<sup>16</sup> Pumpamiskiirus määrab ära lahuse aurustumisaja. Valitud pumpamiskiirus peab olema piisavalt suur, et võimaldada stabiilne Taylori koonuse moodustumine. Suurendades pealeantavat lahusekiirust, suurendab see kiu ja helme diameetrit. Väiksem pumpamiskiirus on eelistatud, et lahustil oleks rohkem aega aurustumiseks.<sup>11, 17</sup>

### ***Pinge***

Joa diameeter väheneb pinge suurendades ja teatud kriitilisest väärtusest hakkab kiu diameeter suurenema edasisel pinge suurendamisel. See nähtus on seotud faktiga, et suurendades elektrivälja, suurendab see elektrostaatilist stressi, mis omakorda tõmbab rohkem lahust süstlast välja.<sup>16</sup> Kõrgepinget suurendab elektostaatilist stressi joale, mistõttu formeeruvad väiksema diameetriga kiud. Pinge muutus ei avalda kiudude formeerumisele nii suurt mõju kui lahuse parameetrid.<sup>8</sup> Kõrgepinget ei muuda ainult kiu füüsilist välimust, vaid mõjutab ka polümeerikiu kristalliinsust. Elektrostaatiline väli võib polümeerimolekule orienteerida ajal, mil kiud on moodustunud, kui ei ole veel kollektorile kogunenud, seega suureneb kristalliinsus. Samas teatud kriitilisest väärtusest väheneb kiudude kristalliinsus. Pinge suurendamine kiirendab kiudude kogunemist kollektorile, seega väheneb joa lenduvusaeg. Polümeerimolekulide orienteerimine võtab aega ning vähenenud lenduvusaeg tähendab, et kiud jõuavad kollektorini enne kui nad saavad korralikult orienteeruda. Seega, võimaldades kiududele piisava lenduvusaja, suureneb kõrgema pinge puhul kiudude kristalliinsus.<sup>11</sup>

### ***Nõela diameeter***

Nõela diameeter mõjutab kiu suurust. Väiksema diameetriga nõela puhul väheneb nõela ummistumine ning helmeste esinemine kiu struktuuris. Ummistumise vähenemine võib olla tingitud elektroketruse ajal õhuga kokku puutuva lahusekoguse vähenemisest. Väiksema diameetriga nõela kasutamisel väheneb ka kiudude diameeter. Vähendades tilga suurust nõela otsas, tõuseb selle pindpinevus. Sama pinge juures väheneb joa liikumiskiirus ja see võimaldab pikemat aega lahuse joa venitamiseks ja pikenemiseks enne kollektorini jõudmist. Liiga väikese nõela diameetri puhul ei liigu polümeerilahus nõelas ning elektroketrust ei ole võimalik läbi viia.<sup>11</sup>

## 1.2 Ioonsed vedelikud (IL)

IL defineeritakse kokkuleppeliselt kui soolasid, mille sulamistemperatuur on alla vee keemispunkti. Eraldi kategooria moodustavad toatemperatuuril vedelas olekus IL (RTIL).

IL omavad unikaalseid omadusi nagu peaaegu olematu aurustumisrõhk, suur potentsiaal, kõrge termostabiilsus ja hea elektrijuhtivus.<sup>18</sup> Nad omavad suurtioonjuhtivust (näiteks [EP]Br/AlCl<sub>3</sub> puhul 17.0 mS/cm).<sup>19</sup> Kõige olulisem omadus IL-del on väga suur vedela oleku ulatus ehk temperatuurivahemik sulamis- ja keemistäpi vahel (kuni 450 °C). Kuigi nende sulamistemperatuuri määramine võib olla keeruline, sest IL-le on iseloomulik allajahtumine (vedel olek säilib allpool sulamistemperatuur) ja klaasisiire, ei oma sarnast ulatust ükski teine molekulaarne lahus välja arvatud mõne vedela polümeeri.<sup>18</sup>

IL-de unikaalsed omadused on tingitud ionide struktuurist ja nende omavahelistest vastasmõjudest. Nad koosnevad tavaliselt suurtest asümmeetrilistest orgaanilistest katioonidest ja anorgaanilistest või orgaanilistest anioonidest. Tüüpilised katioonid põhinevad imidasoolium- või püridiiniumtuumast ühe või rohkem alküülrühmadega, mis on lämmastiku või süsiniku aatomi küljes. Tuntumateks anioonideks on näiteks haliidi ionid, tetrafluoroboraat [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], tetraklooraalumiinaat [AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup>], heksafluorofosfaat [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] ja bis(triflorometüül-sulfonüül)imiid [TFSI].<sup>20</sup> Lisaks vastastikmõjudele tavapärastes orgaanilistes lahustites nagu vesinikside, dipool-dipool ja Van der Waalsi jõud, on IL-es vastastikmõjud nagu elektrostaatiline tõmme või tõuge, mis muudavad nad väga segunevateks polaarsetes ainetes. Samaaegselt alküülalhel määrab ära nende lahustuvuse vähem polaarsetes ainetes. IL-des ei moodustu hapniku ja haliidi aatomi anioonide vahel ja imidasoolium või püridiiniumi tuumas katioonide ja vesiniku aatomi vahel vesiniksidemed kergesti.<sup>19</sup>

**Bookmark not defined.**

Kõrge polaarsuse tõttu on IL väga sobivad lahustid orgaanilistes ja veepõhistes lahustes.<sup>1</sup> IL sobituvad ja lahustavad paremini orgaanilisi polümeere kui anorgaanilised soolad. Olenevalt polümeerist on vajalik leida sobiv IL, sest kõik IL ei ole võimelised üheselt polümeere lahustama. IL lahustavad hästi biopolümeere nagu tselluloos ([BMIm]Br), kitiin ([BMIm]Cl) ja teised polüsahhariidid, siid, villa keratiin. Enamik neist on vees või levinumates orgaanilistes lahustes lahustamatud. IL-e saab kasutada ka biopolümeeride säilitusmeediumitena (proteiinid, DNA). Sünteetiliste polümeeride puhul on lahustatud polü(etüleenoksiidi), polü(metüülmetakrülaati), polüakrülnitriili, polüarüülsulfonaate. Sobivaid IL-e ei ole leitud

lahustamaks tuntuid sünteetilisi polümeere nagu polüetüleen, polüestrid, polüuretaanid, Nylon.<sup>21</sup>

Tänapäevaks on sünteesitud üle 500 erineva IL-u ja uurimistööd nende kohta kasvavad suure kiirusega. Piiri soolade arvu suhtes, millel on madal sulamispunkt, peaaegu ei olegi. On hinnatud, et see arv võiks olla 1 miljard.<sup>19</sup>

Mitmete anioonide ja katioonide kombinatsiooni tõttu on IL võimelised läbima erinevaid muudatusi, mis lasevad nende erinevaid füüsikalisi ja keemilisi omadusi reguleerida. Teatud IL on väga head asendajad tavaliste orgaaniliste lahustite näiteks benseeni jaoks. Mõned hüdrofoobsed IL moodustavad kolme vedeliku faasilisi süsteeme vee ja heksaaniga, pakkudes huvitavaid võimalusi ekstratsiooni ja lahutatavuse tehnoloogiale, lisaks faasiülemineku keemiale.<sup>2</sup> Need omadused pakuvad lõpmata võimalusi ekstraheerimise meetodide modifitseerimiseks või uute meetodite leidmiseks. Suur potentsiaal on IL-e kasutamine keemilise sünteesi jaoks, sest nende laetud omadus saab mõjutada sünteesi ise. On kirjeldatud mitmeid reaktsioone nagu edusammud alküleerimise reaktsioonides, aromaatsete ainete hüdrogeenimises ja dimerisatsiooni, oligomerisatsiooni ja olefiinide polümerisatsiooni protsesside arengutes.<sup>22</sup>

IL-e uuritakse kui potentsiaalseid elektrolüüte erinevates elektrokeemilistes seadmetes<sup>7</sup> - kõrghõlpsusega energia salvestussüsteemides nagu patareid ja kaksikkihiga superkondensaatorid, uuritakse ka IL-e võimalusi olla soojusjuhtivad vedelikud päikeseenergia paneelides nende suurepärase termilise, keemilise ja elektrokeemilise stabiilsuse ja soovitud ioonjuhtivuse tõttu suures temperatuuri vahemikus.<sup>2,7</sup> RTIL-e kasutus kontrollimaks elektrokedratud nanokiudude morfoloogiat eelistatakse üha rohkem anorgaaniliste soolade asemel, lisaks saab IL-e kasutada hea leegikindla aienena polümeermaatriksites ja liitium-ioon patareide valmistamisel.<sup>18</sup>

### **1.2.1 IL-de toksilisus**

IL on materjaliklass, mida on peetud mitte mürgiseks ja „rohelisteks“ protsesside jaoks sobivaks, need on allutatud toksikoloogilistele analüüsidele mitmel bioloogilisel tasemel selleks, et hinnata mõju inimeste tervisele ja keskkonnale nende kasutamisel tööstuses.<sup>23</sup> Mitmeid teste on



seetõttu tehtud veekeskkonnas, maapinnal ning ka rakutasemel. Kõige rohkem uuritud IL klass on metüülimidasoolium [MIM].<sup>24</sup> Nüüdseks on näidatud, et mõned IL, mis põhinevad imidasooliumil, on toksilisemad kui keemiatööstuses kasutusel olevad lenduvad orgaanilised lahused nagu metanool ja diklorometaan.<sup>23</sup>

Viimastel aastatel on tähelepanu suurenenud teada saamiseks mitmete keemiliste segude ökotoksiloloogilisi ohtusid ka regulatoorsete nõudluste tõttu näiteks Euroopa Liigu poolt (REACH). Erinevad uurimused näitavad, et IL toksilisus (tsütotoksilisus, ökotoksilisus, fototoksilisus, antimikroobne tegevus) varieerub suuresti organismide ja troofilisuse tasemete vahel.<sup>25</sup> Oluline on mõista üksikuid toksilisi efekte nende struktuuris, sest IL on suur potentsiaal olla jätkusuulikud produktid. Üldiselt on kolm alapunkti, mida kasutatakse IL toksilisuse hindamisel: peagrupiks määratud positiivne prooton, peagrupis leiduvad asendajad ja anioon.<sup>23</sup> Ollakse ühisel meelel, et muutes katiooni tuuma on võimalik tekitada oluliselt muudatusi ökotoksiloloogilises. Mitmed artiklid näitavad, et katiooni alküülahela pikkus põhjustab ökotoksiluse suurenemist. See fenomen kehtib teatud süsiniku arvuni (ingl. keeles „*cut-off effect*“). Paljud uurimused kirjeldavad katiooni külghela funktsionaliseerimisel IL toksilisuse alanemisest võrreldes vastavate mitte funktsionaliseeritud ahelatega. Alanemist põhjendatakse IL suurema hüdrofoobsusega, mis on korrelatsioonis mitmete parameetritega nagu lipofiilsus, oktanooli-vee jaotuskoefitsient ja vees lahustuvus. IL toksilisust seostatakse lipofiilse omadusega ning seetõttu on suur osa uuringuid tehtud hüdrofoobsetest IL-st halogeeni anioonidega.<sup>25</sup>

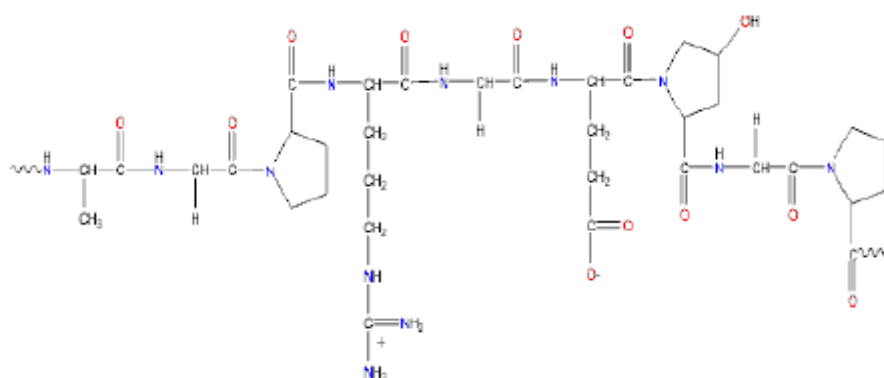
Alternatiivne lähenemine nendele puudustele on selliste IL arendamine, mille komponendid on hästi karakteriseeritud biolagunemise ja toksikoloogia valdkonnas. IL-e, mis koosnevad täielikult biomaterjalidest, nimetatakse bio-IL. 1960. aastal leiti, et koliin (N,N,N-trimetüületanoolammonium) salitsülaat sulab 50°C juures. McFarlane kaasteadlastega teatas koliin dihüdrogeenfosfaadist, mille sulamistemperatuur on 119°C. Sellised uurimused on ettepanekuks, et koliini katiooni om alternatiiviks sünteetilistele katioonidele ning et koliini baasil RTIL-e peaks valmistama valides sobivaid anioonide liike.<sup>26</sup>

Koliinile, kui oluline toitaine, pööratakse tähelepanu uurimustes, sest seda peetakse healoomuliseks, keskkonnasõbralikuks või mitte toksiliseks. Seda kvaternaarse ammoniumsoola derivaati leidub inimkehas, see on oluline ühend elutegevuse protsessides ja seda kasutatakse vitamiinide sünteesil (näiteks B-vitamiini kompleksühendid) ja ensüümide poolt süsivesikute metabolismis.<sup>25,27</sup> Eksisteerib suur valik looduslikult moodustunud

karboksüülhappe derivaate (atseethappe, piimhappe, viinhappe ja aminohapeteset), seetõttu on oluline uurida mitmeid happeid moodustamaks optimaalseid IL-e.<sup>26</sup>

### 1.3 Želatiin

Želatiin (joonis 3) on biopolümeer, mida saab kergesti toota kollageeni osalisel hüdrolüüsisel. Kollageeni leidub peamise struktuurse proteiinina loomade sidekoes nagu nahk, kõõlus, kõhr ja luu.<sup>28</sup>



Joonis 3. Želatiini struktuur.<sup>29</sup>

Želatiin on biolagunev, bioühilduv, mitte-toksiline ning seda on soodne toota.<sup>30</sup> Kollageeni hüdrolüüsisel toodetakse želatiini molekulmassiga 10 000 g/mol kuni 400 000 g/mol. Seega enamasti ei ole võimalik täiesti kindla molekulmassiga želatiini toota. Seetõttu ei eristata želatiiniprodukte molekulmassi järgi nagu enamikke teisi looduslikke polümeere, vaid nende Bloomi tugevuse abil.<sup>31</sup> See test määrab materjali kaalu grammides, mida on vaja spetsiaalse kolviga geeli pinna kokkusurumiseks tavatingimustes nii, et geel ei puruneks.<sup>32</sup> See tugevus sõltub želatiini struktuurist ja molekulmassist ning väärtus jääb tavaliselt 50 kuni 300 g vahele.<sup>31</sup>

Töötlemata elektroformeeritud želatiin laguneb vees ja on mehhaaniliselt nõrk. Želatiini tuleb ristsidestada, et muuta seda mittelahustatavaks ja tugevamaks. Ristsidestamine vähendab lahustuvust, tekitades keemilised sidemed polümeeride ahelate vahele. See suurendab mehhaanilist tugevust<sup>33</sup> (näiteks elastsusmoodul ja nihkemoodul<sup>34</sup>) želatiinkiidudel.<sup>33</sup> Ristsidestamist on võimalik teostada füüsikaliste meetoditega nagu kuumutamine ja kiiritamine

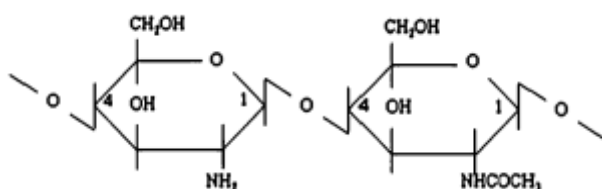
või keemiliste meetoditega nagu auru- või vedelikufaasi ristsidestamine, kus kasutatakse mitmeid reagente, mis modifitseerivad želatiini funktsionaalseid kõrvalrühmasid.<sup>30</sup> Termilisel ristsidestamisel saadakse väga madal ristsidestatuse tase. Seetõttu on ka materjali tugevuse tõus madalam. Parema tulemuse annab keemiline ristsidestamine, näiteks glükoosi kasutamisel on võimalik saada kõrgeid ristsidestamise tasemeid ning oluliselt tõsta kiudude mehhanilist tugevust.<sup>33,34</sup>

Peamise struktuurelemendina loomarakkude ekstratsellulaarses maatriksis on želatiin kujunenud oluliseks polümeeriks elektroformeerimises.<sup>30</sup> Želatiini kasutamist on palju uuritud kosmeetikas<sup>28</sup>, erinevates rakendustes biomeditsiini valdkonnas (haava hooldus, kudede valmistamine, ravimitransport, ravimi manustamine), energiasalvestuses, filtreerimises, kaitseriietustes ja sensorites,<sup>33</sup> kosmoserakendustes, optoelektronikas ja komposiitmaterjalides.<sup>34</sup> Toidutööstuses kasutatakse želatiini reoloogilisi omadusi toiduainete elastsuse, stabiilsuse ja õige konsistentsi saavutamiseks.<sup>28</sup>

## 1.4 Kitosaan

Kitiin on looduses tselluloosi järel järgmine levinuim orgaaniline polümeer, millest saab kergesti moodustada tema derivaati, N-deatsetüleeritud kitosaan.<sup>35</sup> Kitiini saadake teatud koorikloomadest nagu krevetid, krabid, krillid ja jõevähid<sup>36</sup>, samuti konserveerimistööstuse poolt üle jäänud krabi ja kreveti kestadest, kuid viimasel ajal on majanduslik huvi kasvanud kitiini vastu, mida saab seentest, putukatest ja pärmseenest.<sup>35</sup>

Kitosaani struktuur koosneb D-glükosamiinist ja N-atsetüül-D-glükosamiinist (joonis 4).<sup>37</sup>



Joonis 4. Kitosaani struktuur.<sup>38</sup>

Materjal on tähelepanu saanud oma bioloogiliste omaduste tõttu nagu mitte-toksilisus, bioühilduvus, biolagunevus, hemostaatiline aktiivsus, antibakteriaalsus<sup>39</sup>, antimikroobne aktiivsus, haava paranemise kiirendamine.<sup>40</sup> Kitosaani tootetakse tavaliselt kitiinist läbi keemilise või ensümaatilise töötlemise.<sup>41</sup>

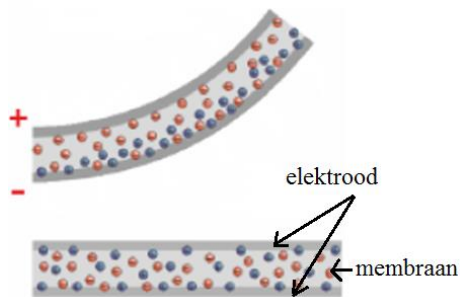
Kitosaan ei lahustu vees ja leelistes, on piiratud lahustuvusega anorgaanilistes hapetes, kuid on lahustuv orgaanilistes hapetes nagu lahjendatud äädikhape (AcOH), sipelghape ja piimhape. Limiteeritud happekoguse korral on kitosaan segunev vesi-metanool, -etanool ja –atsetoon segus.<sup>39</sup> Kitosaanil on vabad aminorühmad ning nende protoneerimine soodustab kitosaani lahustuvust võrreldes kitiiniga.<sup>42</sup> Samas muudab see omadus kitosaani lahused väga viskoosseks ja elektroketruse keerulisemaks.<sup>39</sup>

Õigetes tingimustes saab kitosaan luua keemilisi sidemeid oma protoneeritud aminorühmade tõttu D-glükosamiinis või primaarsete ja sekundaarsete hüdroksüülrühmade tõttu (OH). Üks reaktsioonist on keemiline ristsidestamine, mida viiakse läbi tavaliselt kitosaanil baseeruvate hüdrogeelidega, mikrosfääridega ja kiledega. Ristsidestamisel muutuvad mõned kitosaani omadused, kaasaarvatud keemiline ja mehhaaniline stabiilsus.<sup>37</sup> Üks tüüpiline ristsidestaja on glutaraaldehüüd .

Kitosaani kasutatakse põllumajanduses, tekstiilitööstuses, paberkatetes, autotööstuses, kaitseriietuses, kosmeetikas, nanokomposiitides ja koetehnoloogias. Biofunktsionaalsuse ja bioühilduvuse tõttu saaks seda kasutada koetehnoloogias materjalide tsütoühilduvuse tõstmiseks, samal ajal jäljendades loomulikku ekstratsellulaarset maatriksit.<sup>35</sup> Kitosaani nanokiudusid kasutatakse biomeditsiinis vähiravimite manustamisel ja suunamisesl, koeinseneerimises haava katetes, ravimi transpordis ja biosensorikas. Elektroformeeritud kitosaani kiude on kasutatud pakkematerjalina liha dehüdreerimisel, samuti antibakteriaalsetes, filtreerimis ja katalüütilistes rakendustes.<sup>43</sup>

## 1.5 Elektroaktiivsed polümeerid (EAP)

Elektroaktiivsed materjalid muudavad oma kuju rakendatud pinge tõttu või genereerivad elektrienergiat mehhaanilise stimulatsiooni tõttu. Erinevate elektroaktiivsete materjalise seas on huvipakkuvaimad ioon- ja elektronjuhtivad EAP-d. Ioonjuhtivad EAP kuju on esitatud joonisel. See koosneb kahest elektroodist ja nende vahel olevast membraanist, kus elektrolüüti hoiustatakse (joonis 5).



Joonis 5. Ioonjuhtiva EAP-i tööpõhimõte.

Need on pehmed, kerged täiturid, mis deformeeruvad palju madala pinge rakendamisel. Nendest saab valmistada aktuaatoreid, sensoreid või energiasalvestus seadmeid. Võrreldes teiste elektroaktiivsete materjalidega, on EAP-de eelised miniaturiseeritavus, nad on pehmed, väga kerged, lihtsa ülesehitusega, hea jõu-kaalu suhtega, vaikselt töötavad, painduvad ning pika elueaga. EAP-sid kasutatakse mikro-aktuaatorites, kosmoserakendustes ja meditsiini valdkonnas.<sup>44</sup>

Esmased juhtivpolümeersed (JP) täiturid valmistati umbes 20 aasta eest. Neil on olulised eelised teiste EAP materjalide ees (näiteks ioon-polümeer-metall komposiidid) nagu loomupärane juhtivus, peaaegu lõpmatult modifitseeritavad omadused (elektrokeemilise ja keemilise sünteesi tõttu), bioühilduvus (polüpürrooli korral). Polüaniliin, polüpürrool ja polü(3,4-etüleendioksütiofeen) (PEDOT) on JP-de kõige tavalisemad esindajad. JP-de puudusteks elektroaktiivsete materjalidena on elektroodide delaminatsioon, jäikus, aeglane liigutus, nõuded töökeskkonnale. Puudusi saab parandada optimeerides polümeeride sünteesi, kasutades IL-e elektrolüüdina vesilahuste asemel, valmistades komposiite. Nende valmistamine on lahendus elektroodide delaminatsioonile ning töökeskkonna tingimuste lihtsustamisele, sest membraan on lisaks mehhaaniliste omaduste parandamisel ka oluline ionide reservuaar.

Aktuaatorite valmistamisel on probleemiks JP-i elektrokeemiline süntees mittejuhtiva membraani pinnale. Selleks on vaja membraani pind muuta juhtivaks. Üks meetod on eraldi elektrosünteesida JP-i kilesid ja need membraanile lamineerida, kuid selle meetodi puuduseks võimalik on delaminatsioon. Teine meetod on membraan katta väärismetallikihiiga vaakumaurustamisel või vaakumsadestamisel. Kolmas meetod on sünteesida membraani pinnale keemiliselt õhuke kiht JP-i, mis muudab pinna juhtivaks, ning seejärel viia läbi elektrokeemilise sadestus paksema JP-i kihi valmistamiseks.<sup>45</sup>

## 1.6 Elektrokeemiline depositsioon

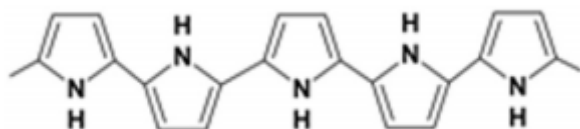
Elektrokeemilist polümerisatsioonil kasutatakse JP kilede valmistamiseks. Elektrokeemilised, mehhaanilised ja teised kile omadused sõltuvad otseselt valmistamise tingimustest.<sup>46</sup> Saavutamaks homogeennseid, painduvaid ja hästi juhtivaid polümeerkilesid, peab süntees toimuma madalal temperatuuril, aeglasel depositsioonil ja monomeeri ja elektrolüüdi kõrgel kontsentratsioonitasemel. Elektrokeemilise polümerisatsioonil kasutatavad meetodid on galvonostaatiline (konstantne vool), potentsiostaatiline (konstantne pinge) ja dünaamilised meetodid nagu potentsio-dünaamiline või- järjestikune polümerisatsioon.<sup>44</sup>

Polümerisatsioonil kasutatud elektrolüüt määrab anioonid, mis sisalduvad polümeeriaheles selleks, et neutraliseerida polümeeri oksüdeeritud vormi positiivset laengut ning samuti mõjutavad nad polümeeri struktuuri. On teada, et orgaaniliste anioonide (näiteks dodetsüül sulfaat, tolueen sulfonaat) korral saadakse elektrokeemiliselt sünteesil hea elektrijuhtivusega polüpürrooli kiled.<sup>46</sup> Polüpürrooli elektrokeemiline süntees põhineb pürrooli anoodilisel oksüdatsioonil tööelektroodil. Polümerisatsiooni ajal on moodustuv polümeerikile samaaegselt oksüdeeritud ja juhtivas olekus ning seda elektrolüüdis olevate anioonidega. Elektropolümerisatsioon saab toimuda vesilahuses ja mitte-vesilahuses. On oluline mainida, et mitte-vesilahuste puhul peab lahus siiski vähesel määral vett sisaldama (tavaliselt 1 vol %) deprotoneerimise protsessi hõlbustamiseks.

Elektrokeemiline depositsioon on eelistatud keemilise polümerisatsiooni asemel, sest saadavate kilede kvaliteet on parem, sest sünteesitud polümeeri tihedus on suurem ning sünteesiprotsess on kontrollitavam.<sup>44</sup>

## 1.7 Polüpürrool

Polüpürrool on termoplastiline polümeer, mis on tuntud oma elektrijuhtivuse tõttu. Polüpürrooli struktuur on esitatud joonisel 6. Elektrijuhtivus saavutatakse elektronide delokaliseerimisega p-konjugeeritud süsteemis, kus üksik- ja kaksiksidemed vahelduvad polümeeriahelas.<sup>47</sup>



Joonis 6. Polüpürrooli struktuur<sup>48</sup>

Polüpürrool on kommertsiaalselt kättesaadav ja palju uuritud juhtiv EAP. Polüpürrooli omadusteks on hea juhtivus, stabiilsus laias tingimuste vahemikus, kiire oksüdatsioonireaktsioon, kõrge energiatihedus<sup>49</sup>, väike mõju keskkonnale<sup>50</sup>, hüdrofoobsus, antibakteriaalsus, antioksidantsed omadused<sup>51</sup> ja kommertsiaalne kättesaadavus.

Nagu eelnevalt öeldud, on seda on kerge sünteesida<sup>49</sup> ja selle sünteesitingimusi on võimalik varieerida, millest sõltuvad saadud materjali omadused.<sup>45</sup> Polüpürrooli on suhteliselt lihtne sünteesida elektrokeemilise polümerisatsiooni teel või keemiliselt oksüdeerides. Mõlemal viisil valmistatud polüpürrooli kiled on musta värvi.<sup>48</sup> Olenevalt vajadusest ja eesmärgist, saab polüpürrooli toota ja sünteesida geelistamise, termalse pihustamise, injektsiooni või valamise teel. Materjali õhukese polüpürrooli kilega katmiseks kasutatakse ka plasma polümerisatsiooni ning sellel meetodil valmistatud kile on läbipaistev.<sup>47</sup>

Kuigi polüpürroolil on palju häid omadusi, on see kõva ja rabe materjal, seetõttu on seda ka keeruline töödelda. Selle mehhaanilisi omadusi saab muuta lisades teisi polümeere. Polüpürrooli saab kasutada energiasalvestamisel, sensorites, elektroonilistes ja optilistes seadmetes.<sup>48</sup> Polüpürrooli elektrijuhtivuse (väärtus vahemikus 2-100 S/cm) tõttu saab seda kasutada erinevates sensorites, avastamaks muutusi elektripotentsiaalis, voolus või pinges. Sellist tüüpi sensoreid saab kasutada alkoholi, glükoosi, immunoglobulin D (antikeha), anioonide, kationide, lenduvate orgaaniliste gaaside avastamiseks ja seetõttu kasutada erinevates biomeditsiinilistes rakendustes.<sup>47</sup>

## 2 EKSPERIMENTAALNE OSA

Selles peatükis on kirjeldatud töö raames kasutatud materjalid (tabel 1) ning meetodikad nanokiudude ja aktuaatorite valmistamiseks ning karakteriseermiseks.

### 2.4 Kasutatud kemikaalid

Tabel 1. Antud töös kasutatud kemikaalid

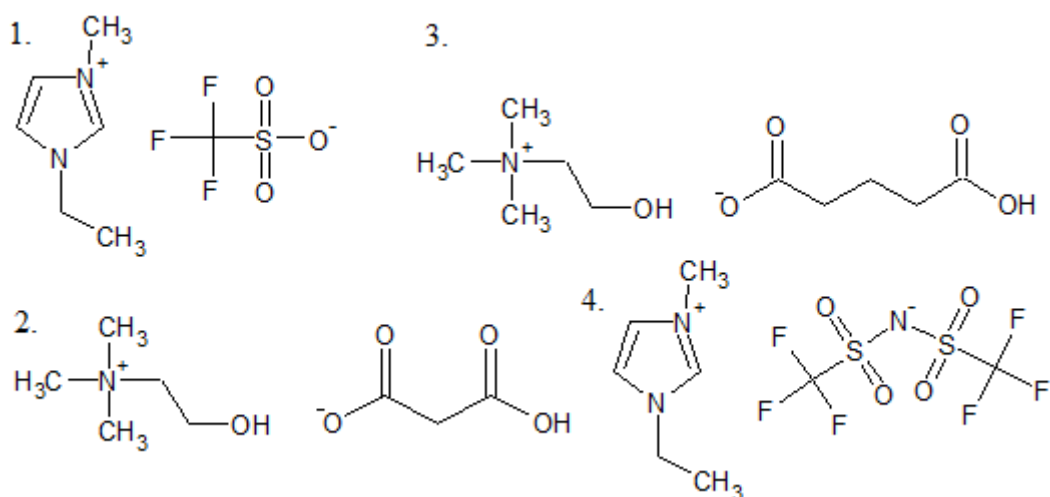
Kemikaal	Tootja	Molekul-mass, g/mol	Tihedus, g/mL või g/cm <sup>3</sup>	Sulamis-ja keemistemp., °C	ohtlikkus
A-tüüpi želatiin seanahast	Sigma Aldrich	Bloomi väärtus 300g	-	-	ohutu
kitosaan, polü(D-glükosamiin), deatsetüleeritud kitiin		kesk-mine (100 000- 400 000)	-	-	ohutu
D-(+)glükoos		180,16	-	153-156	ohutu
äädikhape (AcOH), ≥99,8 %		60,05	1,049	16,2; 117-118	söövitav, tuleohtlik
Naatriumhüdrosiid (NaOH), ≥98 %		40,00	2,13	318; 1390	söövitav
etüleenglükool (EG), ≥99,5 %		62,07	1,113	-13; 196-198	kahjulik



naatrium-dodekülbenseensulfo-naat (NaDBS), tehniline	Sigma Aldrich	348,48	1	-	söövitav, ärritav
Pürrool, 98 %		67,09	0,967	-23 ; 131	mürgine, tuleohtlik, kahjulik
1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(triflorosulfonüül)-imiid [EMIm][TFSI], 99,5 %  Veesisaldus 0,06 %*	Solv-ionic	291,30	1,38	-9	ärritav
1-etüül-3-metüülimidasoolium triflorometaansulfonaat [EMIm][OTf], 99,5 %  Veesisaldus 0,5 %*		260,24	1,39	-13	ärritav
koliin glutaraat [Ch][Glu]  Veesisaldus 2 %*	sünteesitud laboris	-	-	-	ohutu
koliin malonaat [Ch][Mal]  Veesisaldus 1 %*		-	-	-	ohutu

\* IL veesisaldus määrati kulonimeetrilise Karl-Fischeri tiitrimisega (Mettler Toledo DL 32)

Töös kasutatud IL-de struktuurid on esitatud joonisel 7.



Joonis 7. IL-e struktuurid. 1. 1-etüül-3-metüülimidasoolium triflorometaansulfonaat [EMIm][OTf], 2. koliin malonaat [Ch][Mal], 3. koliin glutaraat [Ch][Glu], 4. 1-etüül-3-metüülimidasoolium bis(triflorosulfonüül)imiid [EMIm][TFSI].

## 2.2 Kitosaani hüdrolüüs

Kitosaani hüdrolüüsimiseks<sup>39</sup> valmistati 50 % NaOH lahus mehhaanilisel segamisel jahutatud keskkonnas. Seejärel lisati 1/25 wt% lahuse kogumassist kitosaani lahusele ning segati 95 °C juures 47 h kasutades magnetsegajat ja jahutit. Lahus filtreeriti, pesti destilleeritud veega ning neutraliseeriti AcOH-ga. Hüdrolüüsitud kitosaani kuivatati ahjus 40 °C juures 24h.

## 2.3 Elektroketrus

### 2.3.1 Lahuste valmistamine

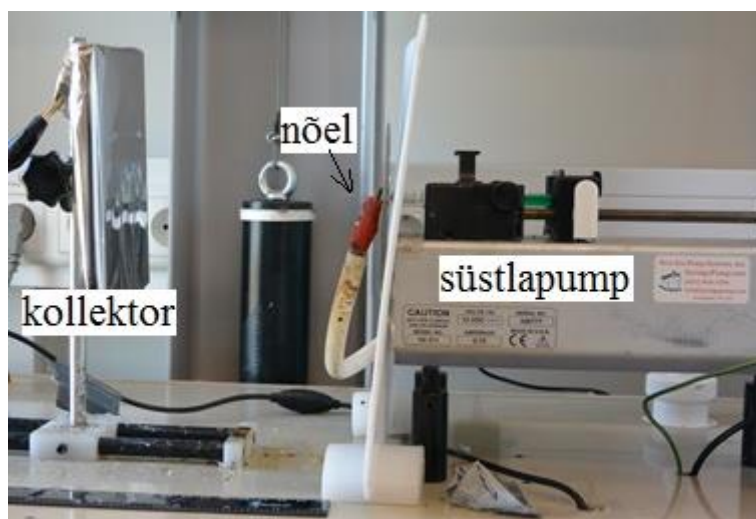
Elektroketruseks valmistati 25 wt% lahused 60 % AcOH-s, kus želatiini sisaldus on 85 % ja glükoosi sisaldus 15 %. Lahuseid segati mehhaaniliselt 40 °C juures 30 minutit kasutades magnetsegajat ning jahutati toatemperatuurini.

Kitosaani nanokiudude valmistamiseks otsiti optimaalseid tingimusi ning seetõttu valmistati mitme erineva kontsentratsiooniga lahuseid hüdrolüüsitud ja hüdrolüüsimate kitosaanist (lisa 1). Üldiselt valmitati lahused 90 % AcOH-s, kontsentratsioonides 3-18 wt%. Lahused segati mehhaaniliselt 40 °C juures kasutades magnetsegajat ja olenevalt lahuse kontsentratsioonist 0,5-2 h.

Želatiini ja hüdrolüüsitud kitosaani komposiidi jaoks valmistati 60 % AcOH-s 70:30 želatiini-kitosaani suhtega ning 80:20 želatiini-kitosaani suhtega lahused, kus glükoosi sisaldus oli 15 %. Samuti valmistati 70 % AcOH-s 80:20 želatiini-kitosaani suhtega lahused.

### 2.3.2 Nanokiudude formeerimine

Töös kasutati horisontaalset elektroketruse seadet, mille foto on esitatud joonisel 8.



Joonis 8. Elektroketruse seade.

Elektroketrus viidi läbi toatemperatuuril. Süsteem koosnes kõrgepinge toiteplohist (Heinzinger LNC 3000, pinge vahemikuga 0-30 kV), alumiiniumfooliumi ja toidukilega kaetud statsionaarsest kollektorist, süstlapumbast (New Era Pump Systems NE-511), süstlast (Injekt-F, Braun) ning süstla-nõela süsteemist. Toidukile oli lisatud membraanide lihtsamaks eemaldamiseks kollektorilt.

Elektroketruse protsessi läbiviimisel kasutatud parameetrid erinevate lahuste korral on esitatud tabelis 2.

Tabel 2. Biopolümeeride elektrokeetruse teostamiseks valitud parameetrid.

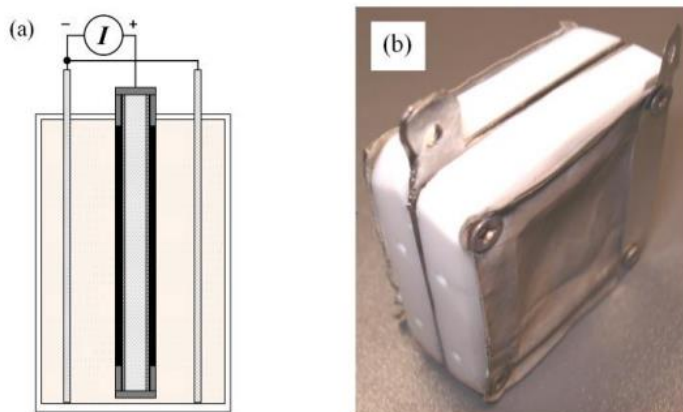
Polümeerlahus	Pumpamiskiirus, μl/min	Nõela diameeter, mm	Vahemaa kollektorini, cm	Pinge, kV
želatiin <sup>52</sup>	8	0,6	15-20	19
kitosaan	2-20	0,6-0,7	8-18	20-29
Želatiin+kitosaan	8-15	0,6	15	20-28

## 2.4 Želatiinmembraanide ristsidestamine

Želatiinmembraanid eemaldati toidukilelt ning asetati alustele. Ristsidestamine toimus 175 °C juures 1,5 h vältel. Oluline oli membraanid asetada eelsoojendatud ahju 175 °C juures, et vältida kiudude lagunemist ning kindlustada korralikku ristsidestamist. Želatiini ja kitosaani komposiitmaterjali puhul toimus ristsidestamine samal temperatuuril 0,5 h vältel.

## 2.5 Elektrokeemiline süntees

Elektrokeemilise süsteesi jaoks kasutati potentsiostaati/galvanostaati (PARSTAT 2273) ning krüostaati (Lauda PROLine RP1845). Elektrokeemilise raku skeem on toodud joonisel 9. Raku keskele paigutati želatiinmembraan ning paralleelselt kõrvale roostevabast terasest (AISI 316L) võrgud (joonis 9).



Joonis 9. a) Elektrokeemilise sünteesi raku skeem ja b) foto.<sup>44</sup>

Süntees teostati galvanostaatiliselt kahe-elektroodses elektrokeemilises rakus voolutihedusel  $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$  40 000 sekundi vältel. Eelnevalt kaeti membraanid kullaga vaakumsadestamise teel. Kullaga kaetud membraani mõlemale küljele sadestati üheaegselt elektrokeemiliselt polüürrooli, kus kullakiht oli anoodiks ning elektrokeemilise raku terasest võrgud katoodiks. Sünteesilahuse valmistamiseks kasutati 0,2 M ürrooli, 0,2 M NaDBS ning lahustina MilliQ vee ja EG 50:50 segu ruumala järgi. Ürrool eelnevalt vaakumdestilleeriti kaltsiumhüdriidilt ning säilitati argooni atmosfäärs pimedas ja madalal temperatuuril. EAP-de valmistamiseks kasutati järgmisi membraane: 1) 20  $\mu\text{m}$  paksune želatiinmembraan; 2) 130  $\mu\text{m}$  paksune želatiinmembraan; 3) kommertsiaalne PVdF membraan paksusega 135-145  $\mu\text{m}$  (Immobilon-P, Millipore).

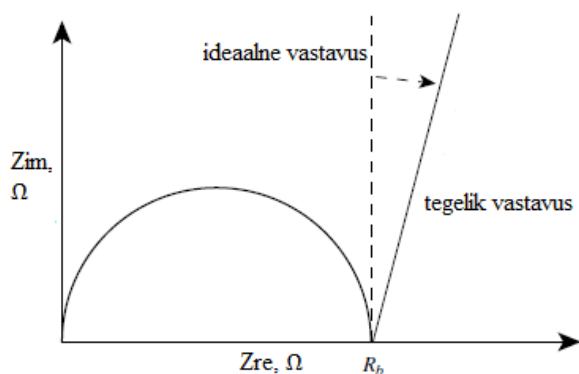
## 2.6 Membraanide analüüs

### 2.6.1 Paksuse mõõtmine ja IL sissevõtt

Želatiinmembraanide paksust mõõdeti kruvikuga viiest punktist ning arvutati artimeetiline keskmine. Selleks, et teada, kui palju IL membraanid endasse imavad, lõigati 4x15 mm suurused ribad, membraanid kaaluti ja immutati nelja erineva IL-ga (tabel 1). Nädala möödudes eemaldati membraanid IL-dest, kuivatati õrnalt paberi vahel kuniks paber enam ei märgunud ning membraanid kaaluti. Pärast polüürrooliga katmist mõõdeti EAP-de paksust ja IL-e imavust samamoodi.

### 2.6.2 Ioonjuhtivuse mõõtmine

Kiudude ioonjuhtivuse arvutamiseks mõõdeti neljas erinevas IL-s immutatud membraani impedants potentsiostaatiga/galvanostaatiga (PARSTAT 2273). Elektroodidena kasutati kullast blokeerivaid elektroode. Teoreetiline tulemuste graafik on esitatud joonisel 10.



Joonis 10. IL-e impedantsi mõõtmistulemused mõõtes blokeerivate elektroodidega.<sup>53</sup>

Saadud takistustest määrati ekstrapolatsiooni abil reaalne takistus  $R_b$ , mida rakendati võrrandis 1, kus  $l$  - elektroodide vaheline kaugus,  $R_b$  – süsteemi reaalne takistus,  $S$  – elektroodide pindala.<sup>53</sup>

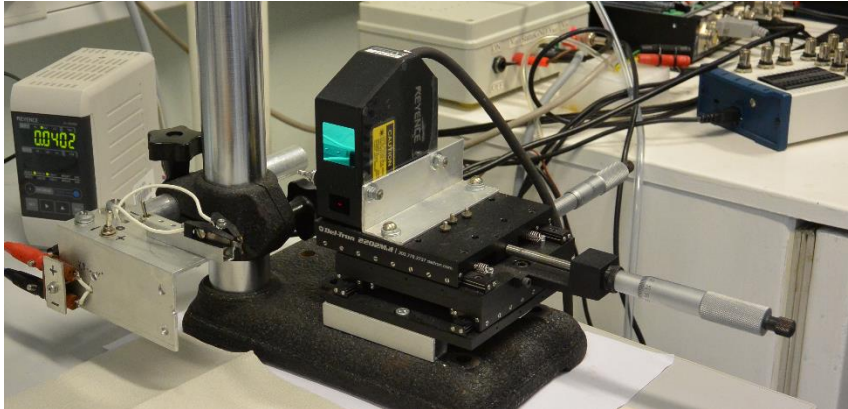
$$\sigma = \frac{l}{R_b * S} \quad (1)$$

### 2.6.3 SEM ja kiudude ruumtiheduse määramine

SEM (Tescan Vega II SBU) piltide tegemiseks kaeti proovid 5 nm kulla kihiga vaakumsadestamisega. Pildid tehti 1 500, 10 000 ja 20 000 kordse suurendustega. SEM piltide alusel hinnati kiudude struktuuri, diameetrit ning ruumtihedust. Želatiinkiudude ruumtiheduse määramiseks mõõdeti kiudude pikkused, arvutati kiudude ja kogu ruumi ruumala ning leiti protsentväärtus. Ruumi sügavuseks on pildil võetud erinevatest kiukihtidest mõõdetud kiudude diameetrite liidetud väärtus.

## 2.7 EAP liigutusulatuse mõõtmine

EAP-de liigutusulatuse mõõtmiseks kasutati mõõtekompleksi (joonis 11), mis koosnes Labview tarkvarast (National Instruments), liidestatud läbi andmehõiveseadmest (National Instruments PCI-6036E DAQ), jõuandurist (AD Instruments MLT0202) ning laserkaugusmõõtjast (Keyence LK-G82/LK-G3001P). Aktuatsioonisignaali vool mõõdeti laboris valmistatud vooluvõimendiga.



Joonis 11. Elektroaktiivsete polümeeride liigutuse mõõtmisel kasutatud mõõtekompleks.

Liigutusulatuse (ingl. keeles *displacement*) mõõtmiseks kinnitati EAP ühest otsast kullaga kaetud klemmide vahele. Mõõtmisel kasutati riskülikpingena  $\pm 2$  V. Antud töös kasutatud ühe tsükli kogupikkuseks oli 1000 s. Tsüklite korduseks oli 6,25. Mõõtmised viidi läbi toatemperatuuril ning õhuatmosfääris.

### 3 TULEMUSED JA ANALÜÜS

#### 3.4 Kitosaani elektroketrus

Kitosaan valiti uuritavaks biopolümeeriks EAP-de rakenduseks tema teistsuguste omaduste tõttu võrreldes želatiiniga nagu suurem inertsus väliskeskkonna mõjutuste suhtes. Isegi ristsidestatud kujul on želatiin vees lahustuv, kuid kitosaan mitte. See omadus võimaldab kitosaanist valmistatud EAP-del olla kauem vastupidavad bioorganismides.

Kitosaani elektroketrus on keeruline, sest see ei lahustu paljudes lahustites ning sellel on lai molekulmassi vahemik. Selleks, et saada bioühilduvad kitosaani membraanid, kasutati antud töös lahustina AcOH-d, mis on võimeline seda polümeeri lahustama (kirjanduse ülevaade, punkt 1.3).

Leidmaks optimaalseid elektroketruse tingimusi kitosaani jaoks, valmistati erineva kontsentratsiooniga lahuseid ning katsetati erinevaid elektroketruse parameetrite väärtuseid. 2 ja 2,5 wt% kitosaani 90 % AcOH-s lahusega kogunesid kollektorile pihustatud osakesed (joonis 13a,b). Kuigi oli märgata lahusetilkade venimist kõrgepingeväljas, ei õnnestunud nende kitosaani lahustega kiudusid moodustada. Selle põhjuseks on polümeeri vähene kontsentratsioon lahuses, seega ei ole polümeeriahelate aheldatus piisavalt suur. Samaaegselt on nende lahuste puhul pindpinevuse väärtus niivõrd suur, et rakendatud pinge mõju lahusele ei suuda ületada pindpinevuse mõju ja Tayloriga koonust ei moodustu.

Seetõttu otsustati kitosaani hüdrolüüsida. Hüdrolüüsimine vähendab polümeeri molekulmassi, mistõttu alaneb ka lahuse viskoossus. Seega on võimalik suurendada lahuse kontsentratsiooni. Lahuse hüdrolüüsiajaks valiti kaks ööpäeva, sest kirjanduses on kirjeldatud selline töötamise aeg piisavalt pikaks molekulmassi alandamiseks, millega õnnestus kitosaanikiudusid moodustada.<sup>39</sup> 47 h hüdrolüüsitud kitosaaniga valmistatud 3-12 wt% lahuste puhul ei õnnestunud samuti kiudusid moodustada. Siiski mõnedel tingimustel nende lahustega moodustus vahepeal lahusetilgast juga, seega sai edasiste katsete puhul valitud vahemaa kollektorini 12 cm ja nõela diameetriks 0,6 mm.

Kirjanduse järgi ei olnud võimalik siiski ennustada protsessi kulgu piisavalt ette, sest töös kasutatud kitosaani täpne molekulmass ei olnud määratud tootja poolt, vaid oli antud



molekulmassi vahemik. Samuti on vajalik iga elektroketruse seadme jaoks leida oma optimaalsed parameetrid, mille puhul kiudude moodustumine õnnestuks, sest protsessi mõjutavaid parameetreid on palju (kirjanduse ülevaade, punkt 1.1) Seetõttu pärast 10 wt% 90 % AcOH-s hüdrolüüsitud kitosaani lahusega katsetamist, võeti järgmiseks kontsentratsiooniks 15 wt%, et leida esialgne kontsentratsioon kiudude moodustumiseks.

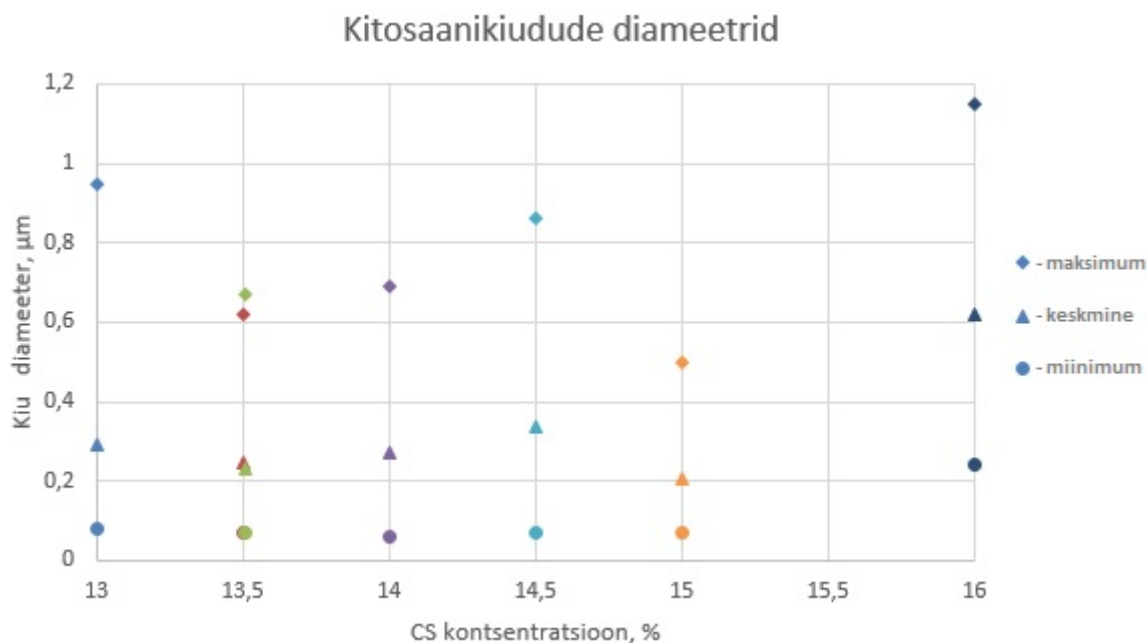
Esimesed kiud moodustusidki 15wt% 90 % AcOH-s hüdrolüüsitud kitosaani lahusega (joonis 15a,b), seega valiti edaspidiseks uurimiseks 0,5 wt%-1 wt% erinevusega kitosaanilahused, et leida parim lahuse kontsentratsioon ning parimad elektroketruse tingimused.

15 wt% puhul oli märgata lahuse venimist elektriväljas ning Tayloriga koonuse moodustumist, kuid protsess ei olnud pidev ning lahuse tilgad sattusid kollektorile ja mujale süsteemi. Kiu moodustumine toimus iga tilga eemaldumisel ehk esines jugade väljutamist nõelast ning pidevat kiu moodustumist ei toimunud. 12 wt% puhul ei moodustunud kiudusid, sest lahuse kontsentratsioon oli liiga madal, polümeeriahelate vahel ei olnud piisavalt interaktsioone ning lahusele ei mõjunud elektrivälja jõud piisavalt. 17 wt% puhul suurema pumpamiskiirusega tekkis kiudusid, kuid esines ka väga palju tilkumist. Alles pumpamiskiirusel 2 µl/min puhul ei esinenud tilkumist üldse, kuid samas ei tahtnud protsess käivituda – lahus jäi nõela otsa või kogunes seal. See tähendab, et nõela otsas olev lahuse tilk kõvastub elektrivälja mõjus. 18 wt% puhul oli lahus liiga viskoossne ning seda ei õnnestunud elektrokeerata. 16 wt% puhul esines samuti tilkumist, kuid moodustusid kiud 12 cm ja 25 kV puhul, seega sai edasiste katsete puhul valitud pingeks 24-25 kV vahemik. 14,5 wt% puhul sai lahuse tilk, mis kollektorile kogunes, kõige väiksemaks, kui pumpamiskiirus oli 5 µl/min ja pinge 24,5 kV. Siiski mingi aja möödudes tekkis nõela avausse lahuse moodustis, mis on lahuse tilga kuivamine elektriväljas nagu 17 wt% korral esines. Kiud kogunesid kollektoril laiali, kuid oli märgata, et kõige rohkem koguneb neid siiski keskele, mis on eesmärgiks. Kollektoril kiudude asetsemine laial alal tähendab, et lahusejuga paindub süsteemis palju, see omakorda viitab kasutatud parameetrite jaoks lahuse liiga suurt elektrijuhtivust. 14 wt% puhul ei olnud märgata väga suurt erinevust eelmise lahusega peale selle, et kiud kogunesid kollektoril rohkem keskele. Seega antud kontsentratsioonil on lahuse elektrijuhtivus väiksem ja sobib ülejäänud elektroketruse parameetritega. Sai kindlamaks, et 24-25 kV vahemik ja 5 µl/min on optimaalsed parameetrid hüdrolüüsitud kitosaani elektroketruseks. 13,5 ja 13 wt% puhul valiti vahemaa kollektorini 8 ja 12 cm, et veenduda parameetri sobivuses lõplikult. 13 wt% jätkus lahuse tilkumine ning tilgad olid suuremad kui eelmiste kontsentratsioonide puhul.

## 3.2 Kitosaanikiudude iseloomustus

### 3.2.1 Kitosaanikiudude diameetrite iseloomustamine

SEM analüüs tehti 3 wt%, 13-16 wt% 90 % AcOH-s hüdrolüüsitud kitosaani lahuste elektroketruse tulemustest. Joonisel 12 on iga lahuse kontsentratsiooni kohta välja toodud mõõdetud kiudude diameetrite maksimum, miinimum ja aritmeetiline keskmine.



Joonis 12. Kitosaanikiudude diameetrite jagunemine erinevate lahuse kontsentratsioonidel.

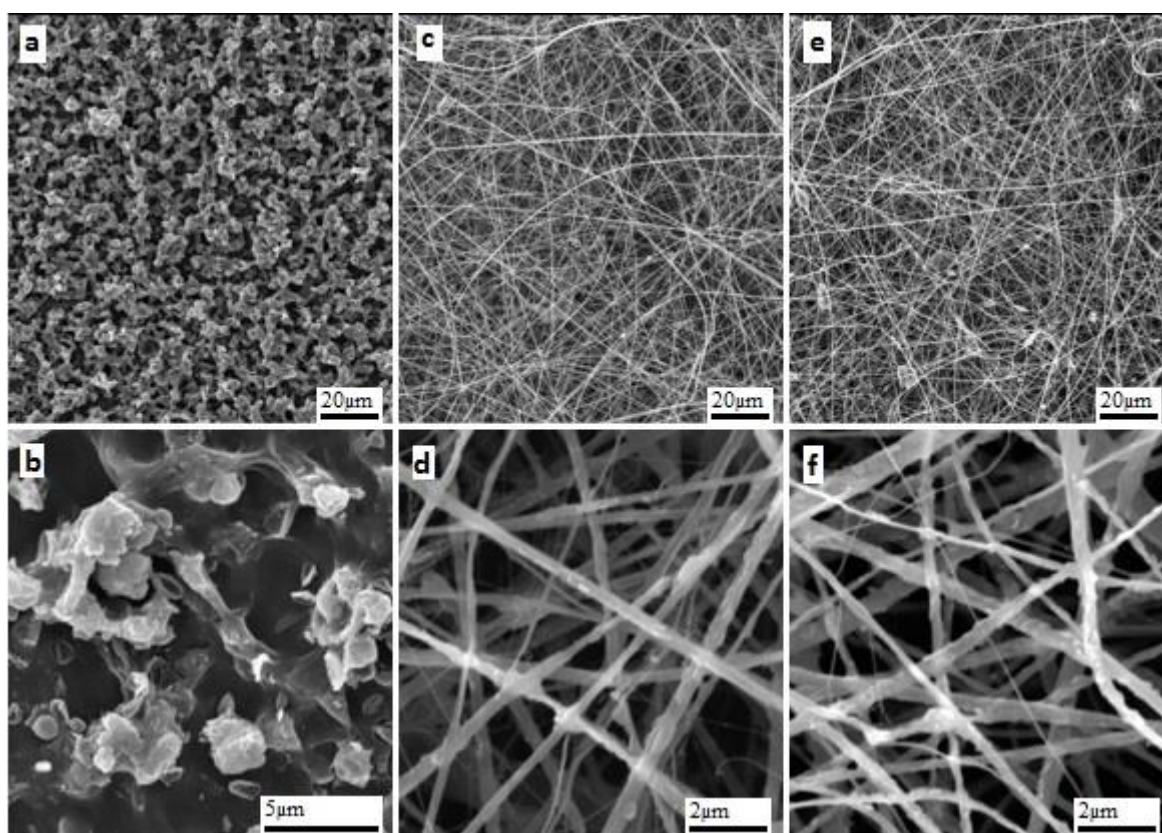
Joonisel 12 on iga lahuse kontsentratsiooni kohta välja toodud mõõdetud kiudude diameetrite maksimum, miinimum ja aritmeetiline keskmine.

Lahuse kontsentratsiooniga 13 wt% moodustunud kiud on suure diameetrivahemikuga, 80-950 nm. 13,5 wt% kiu keskmine diameeter ei muutunud oluliselt 8 ja 12 cm vahel, jäädes 230-240 nm juurde, diameetrid jäid 100-650 nm vahemikku. 14 wt% puhul moodustunud kiudude diameetrid on 100-670 nm vahemikus, kusjuures kõige väiksem kitosaanikiu diameeter (60 nm) mõõdeti sellel lahusekontsentratsioonil. Kõige väiksemad kiud saadi 15 wt% lahusega. Moodustunud kiude diameetrid on vahemikus 100-500 nm, mõõdetud kiudude aritmeetiline keskmine on 203 nm. 15 wt% väikseim mõõdetud kiud oli 70 nm. Lahuse kontsentratsiooniga 16 wt% moodustusid kõige suurema diameetriga kiud vahemikus 250-1150 nm, mis näitab, et lahuse kontsentratsioon mõjutab moodustunud tilga suurust nõela otsas suurel määral.

Üldiselt on näha, et jõudes optimaalsema lahuse kontsentratsioonini ning teiste elektroketruse parameetriteni, mis eelnevas osas kirjeldatud, moodustuvad kiud, mille diameetrivahemik on väiksema ulatusega. Liiga madala või kõrge viskoossusega lahuste puhul erinevad moodustunud kiudude diameetrid suurusjärgu võrra (nm kuni  $\mu\text{m}$ ).

### 3.2.2 Kitosaanikudude morfoloogia

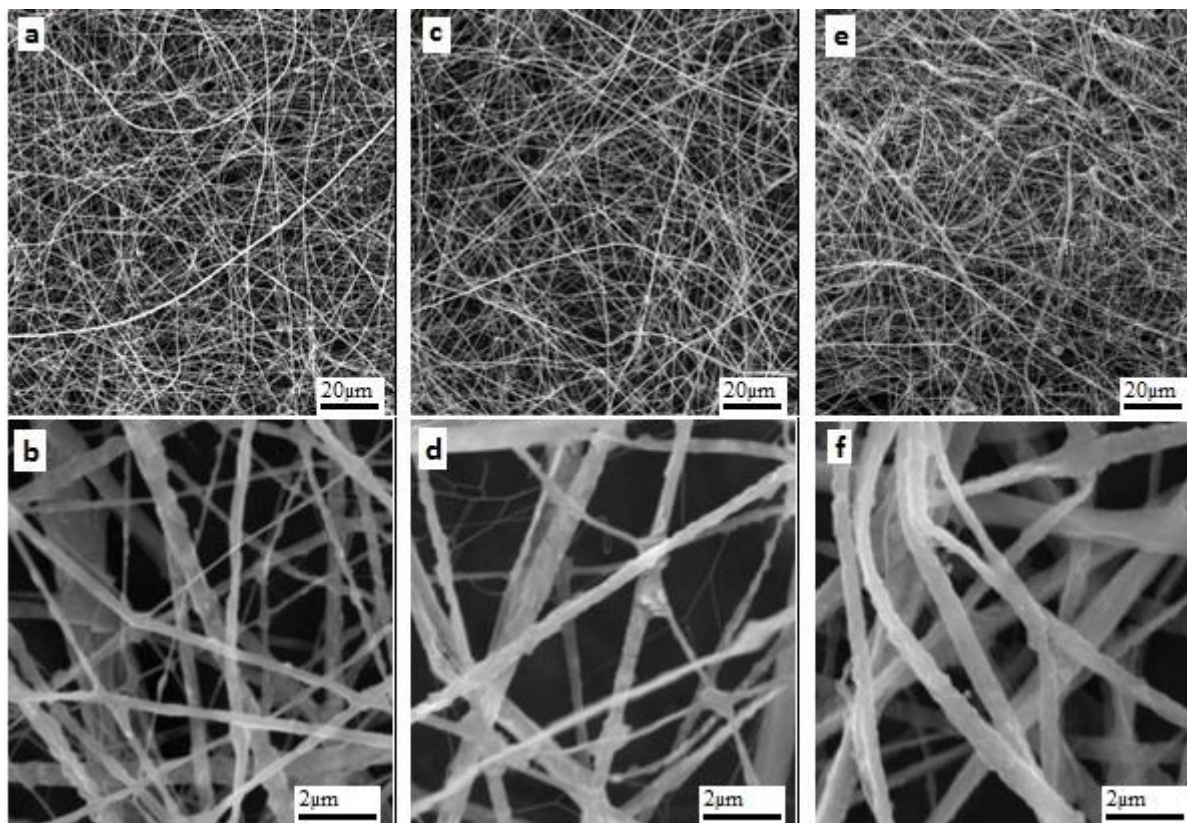
Joonistel 13, 14, 15 on esitatud kitosaanikiudude SEM pildid, mille analüüsimisel mõõdeti saadud kiudude diameetrid ja hinnati kiudude struktuure.



Joonis 13. SEM pildid moodustunud kitosaani osakestest ja –kiududest. a,b – 3 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel; c,d – 13 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel; e,f – 13,5 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel vahemaaga kollektorini 8 cm.

Kõik moodustunud kitosaanikiud on silindri kujulised. 13 wt% lahusega moodustusid tükikidega kiud, mis on osaliselt poorsed ja ebaühtlase paksusega kogu kiu pikkuse ulatuses. Suurem osa kiudusid on sileda pinnaga ning ühtlase paksusega ehk ühe kiu paksus ei varieeru kogu oma pikkuse jooksul. 13,5 wt% lahusega elektrokedratud kiud (joonis 13e,f) on väga ebaühtlase pinnaga võrreldes joonisel 14c,d kiududega. Samuti on membraanis palju

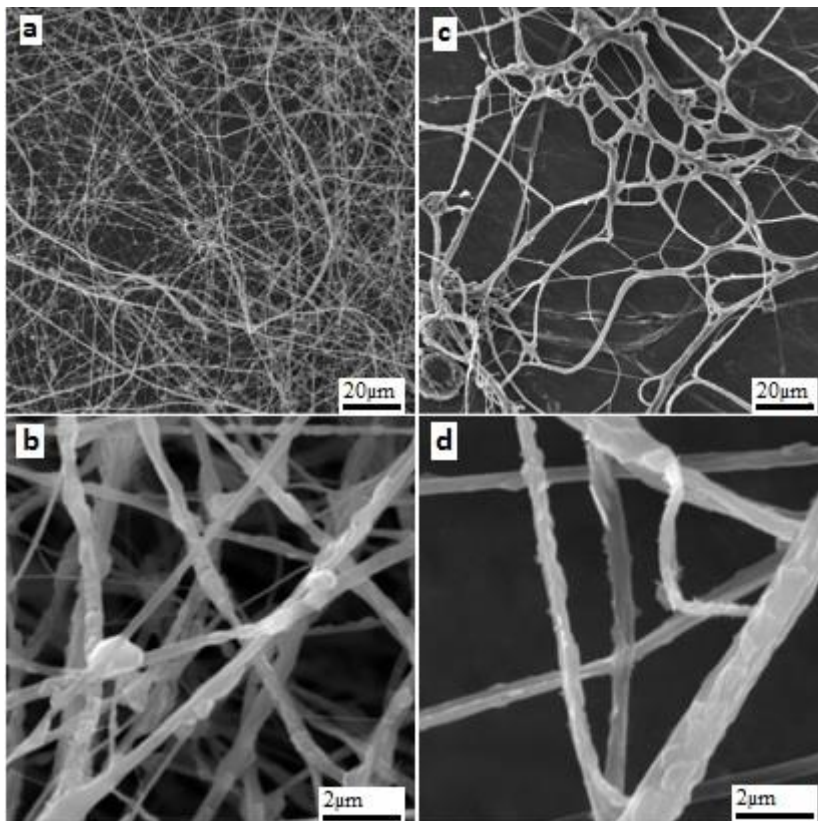
lahusetilkasid, mistõttu on kiud osaliselt kokku kleepunud ja kimpudes ning kiududes esineb helmeid. Kokku kleepumist võib põhjustada ka märgade kiudude kogunemine kollektorile, mis tähendab, et lahusti ei ole jõudnud lõplikult ära aurustuda. Sellest saab järeldada, et 8 cm on liiga vähene vahemaa kollektorini nagu oli märgata ka elektroketruse protsessil parameetreid valides.



Joonis 14. SEM pildid moodustunud kitosaankiududest. a,b – 13,5 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel vahemaaga kollektorini 12 cm; c,d – 14 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel; e,f – 14,5 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel.

Moodustunud kiud on suhteliselt siledapinnalised, esineb väga vähesel määral helmeid (joonis 14a,b). Kiudude küljes on kuivanud lahusetükke ning esineb mõnel määral kiudude kokku kleepumist lahusetilkade tõttu. 14 wt% lahusega moodustusid helmevabad, suhteliselt siledapinnalised kiud. Kiud on kaetud kuivanud lahusetükkidega rohkem kui 13,5 wt% puhul. 14,5 wt% lahusega moodustunud kiud on kokku kleepunud, karvased ja nende küljes on kuivanud lahusetükke.





Joonis 15. SEM pildid moodustunud kitosaankiududest. a,b – 15 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel; c,d – 16 wt% kitosaani lahuse elektroketrusel.

15 wt% lahusega moodustusid ebaühtlase paksusega kiud, millel on palju helmeid (joonis 15a,b). Lisaks on membraanis suured lahusetilgad, mistõttu kiud on kohati kokku kleepunud ning kiududel endil on suuremad tükid küljes. Tükid on kuivanud kitosaanilahuse tilgad. Samas saadi kõige väiksema diameetrigavahemikuga kiud (joonis 12). 16 wt% lahusega moodustusid kõige suurema diameetriga kiud. Kiud on osaliselt karvased ja ühtlase paksusega.

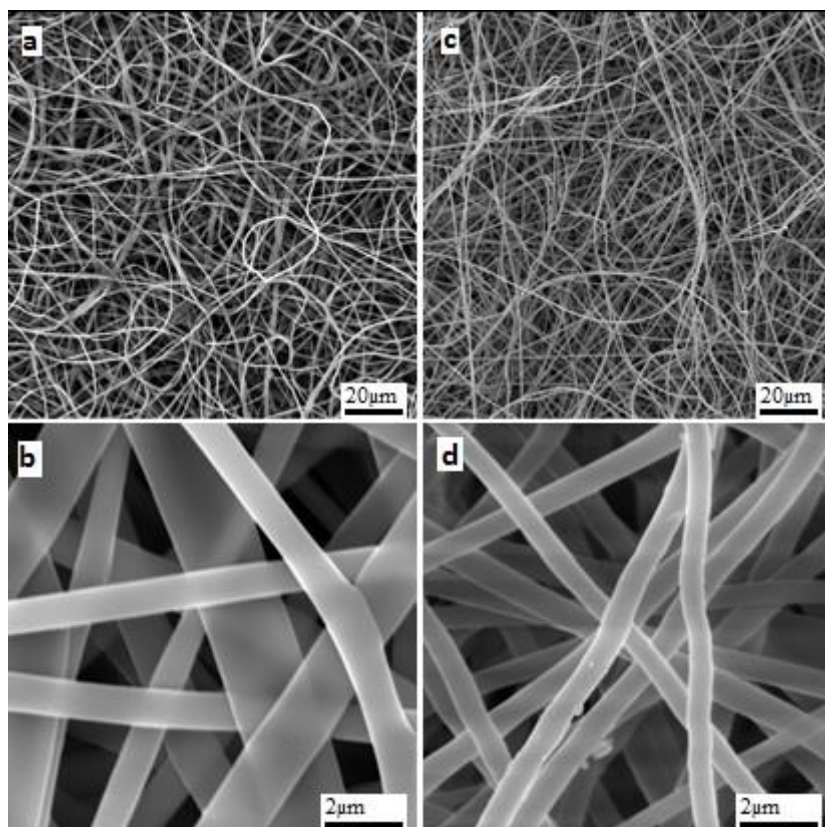
Kuigi kõige väikse diameetrivahemikuga kiud saadi 15 wt% puhul, olid 14 wt% puhul elektroketruse protsess stabiilsem. Lahusetilgad, mis jõudsid kollektorini, olid kõige väiksemad ning saadud kiud on ainsana helmesteta. Kuigi 13,5 wt% puhul (joonis 14a,b) on kiududel vähem tükke küljes, on arvestades elektroketruse protsessi ja moodustunud kiudusid kasutatud kitosaani elektroketruseks parim lahuse kontsentratsioon 14 wt%.

Täiesti ideaalseid tingimusi elektroketruseks ei leitudki lahuse tilkumise tõttu. Seetõttu ei kasutatud käesolevas töös kitosaani membraane EAP-de valmistamisel. Siiski kasutatud kitosaani jaoks on parimad elektroketruse tingimused 12 cm, 24-25 kV, 5  $\mu$ l/min ning 0,6 mm 14 wt% juures.

### 3.3 Želatiinkiudude iseloomustus

#### 3.3.1 Želatiinkiudude morfoloogia ja diameetrite iseloomustamine

Käesolevas töös valmistati mitmed želatiinmembraanid, EAP-de valmistamiseks kasutati kahe erineva paksusega membraane keskmiste mõõtudega 25  $\mu\text{m}$  ja 130  $\mu\text{m}$ . Nendest tehtud SEM pildid on esitatud joonisel 16.



Joonis 16. SEM pildid elektrokedratud želatiinkiududest. a,b – 25  $\mu\text{m}$  paksusega želatiinmembraan; c,d – 130  $\mu\text{m}$  paksusega želatiinmembraan.

Saadud kiud on siledapinnalised, silindri kujulised ja ühtlase paksusega kogu kiu ulatuses. Aegajalt esineb lindikujulisi kiudusid, mis tähedab, et kiud on lapikud, ning vähest kiudude kokkukleepumist. Moodustunud kiud on vahemikus 500-2500 nm, kus mõndade kiudude diameetrid on üleval ja alla pool vahemikku. Keskmise diameeter on 678 nm.

### 3.3.2 Membraanide ruumtihedused

Kolmekihiliste kunstlihaste moodustamisel on oluline kasutatava membraani poorsus, kuhu IL saaks koguneda. Elektrokedratud želatiinmembraanide puhul ei määrata otseselt kiududes asestsevat poorsust, vaid määratakse kiudude ruumtihedust, mis iseloomustab moodustunud membraani kiudude paiknemise tihedust. Võrreldes tihedalt kootud kiudmaterjaliga, kus ruumis paiknevad kiud korrapäraselt ja tihedalt üksteise kõrval, on valmistatud želatiinmembraanide asetsemine kaootiline. Seega on membraanis nn rohkem vaba ruumi, kus IL paikenda saab. Moodustunud membraanid on hõreda struktuuriga nagu näha joonisel 16. 25 µm membraani kiudude ruumtihedus on 38,8 %, 130 µm puhul 32,3 %. Kahe keskmine on 35,5 %. Ruumtiheduse määramise meetod on väga suhteline ning  $\pm 10\text{--}15\%$  mõõtemääramatus võib pidada antud meetodi puhul aksepteeritavaks. Samuti oleneb ruumtiheduse määr oluliselt kasutatud mõõtmismeetodist.<sup>52</sup>

### 3.3.3 Membraanide IL-de sissevõtt

IL sissevõtu mõõtmine membraanide puhul on oluline, sest EAP rakenduses kasutatakse membraani elektrolüüdi reservuaarina.

Tabelist 3 on näha, et želatiinmembraanid imasid endasse IL-e koguse, mis ületas vähemalt kahekordselt oma massi, kahe IL puhul neljakordse massi.

Tabel 3. IL imendumine želatiinmembraanides.

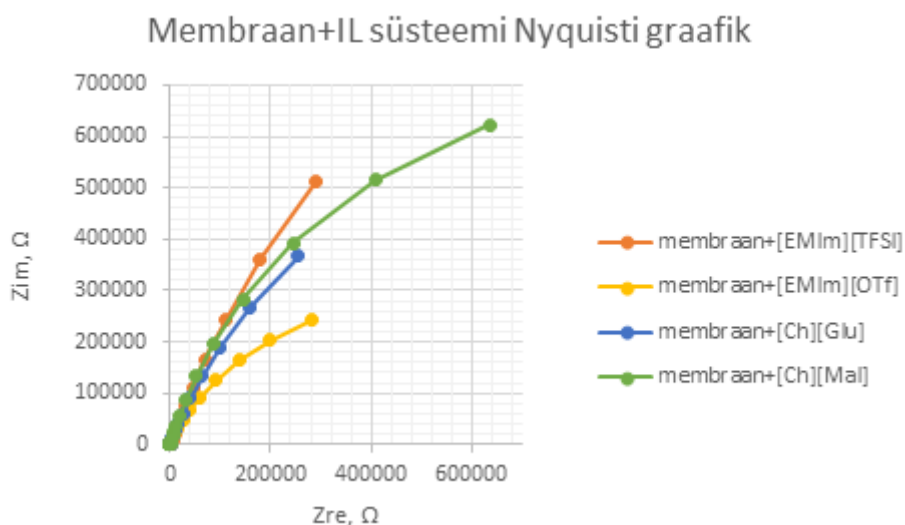
Želatiinmembraani paksus, µm	IL	Želatiinmembraani kaal, mg	IL sissevõtt, mg	IL sissevõtt, %
20	[EMIm][OTf]	0,6	1,1	183
	[EMIm][TFSI]	0,3	1,2	400
	[Ch][Glu]	0,4	0,9	225
	[Ch][Mal]	0,2	0,8	400

Antud IL valiti, sest [EMIm][OTf] ja [EMIm][TFSI] on palju kasutatud EAP-de rakenduses ning [Ch][Mal] ja [Ch][Glu] on tuntud madala toksilisuse poolest ning mida saab kasutada bioühilduvates EAP-des.

Sama katiooniga IL-e puhul on membraani imendumine erinev. Võib arvata, et [Ch][Glu] väiksem imendumine võrreldes [Ch][Mal] on tingitud sellest, et selle IL-i anioon on suurem sama katiooni puhul. Kuigi membraanide ruumtiheduse protsent on madal, on see piisav kasutamaks neid IL-e reservuaaridena EAP-de rakenduseks.

### 3.3.4 IL-ga immutatud membraanide ioonjuhtivuse määramine

Elektri- ja ioonjuhtivus on peamisi membraani iseloomustavaid parameetreid. Selle määramiseks mõõdeti impedantsi, mille tulemuste kaudu arvutati erinevates IL-es immutatud želatiinmembraani ioonjuhtivus. Joonisel 17 on esitatud mõõdetud tulemused.



Joonis 17. IL-des immutatud želatiinmembraanide impedantsi mõõtmiste Nyquisti graafik.

Joonisel 17 on puhaste IL-e impedantsile iseloomuliku graafikuga võrreldes (mõõtes blokeerivate elektrodidega) graafikujooned rohkem paremale kaardus. See tähendab, et membraaniga süsteemis toimub rohkem redoksreaktsioone ja seda võrreldes puhaste IL-e graafikuga (joonis 10) rohkem. Seda põhjustab süsteemis olevad želatiinmembraanid, mis mõjuvad takistitena.<sup>54</sup> Membraani immutamisel olid IL-d õhule avatud ja küllastusid veega. Vesi toimib elektrokeemilistes süsteemides määrdeainena ning mõjutab mõõdetud tulemusi



palju võrreldes kuiva süsteemiga. IL-de veesisaldus määrati Karl-Fischeri tiitrimisega. IL-de veesisalduse protsendid olid järgnevad: [EMIm][OTf] – 0,5 %, [EMIm][TFSI] – 0,06 %, [Ch][Glu] – 2% ja [Ch][Mal] – 1%. [EMIm][TFSI] on hüdrofoobne IL, seega on mõistetav, et sellel oli kõige väiksem veesisaldus.

Järgnevas tabelis 4 on esitatud mõõdetud proovide ioonjuhtivused. Puhaste IL ioonjuhtivuse väärtused võeti kirjandusest, kuid koliini baasil valmistatud IL on laboris valmistatud ja niivõrd uudsed IL, et nende kohta ei leitud kirjandusest ioonjuhtivuse väärtuseid.

Tabel 4. IL-e ja IL-es immutatud želatiinmembraanide ioonjuhtivused.

IL	Ioonjuhtivus $\sigma$ , mS/cm	Membraan+IL juhtivus $\sigma$ , mS/cm	Membraani mõju ioonjuhtivuse vähenemisele, %
[EMIm][OTf]	8,6 <sup>55</sup>	1,035	88
[EMIm][TFSI]	8,3 <sup>56</sup>	0,645	92
[Ch][Glu]	-	0,060	-
[Ch][Mal]	-	0,094	-

Želatiinmembraanid on mittejuhtivad süsteemid, seega alandavad nad ioonjuhtivust puhaste IL võrreldes. Želatiinmembraanid alandavad IL-e ioonjuhtivuse väärtust keskmiselt 90% võrra, kuid membraan+IL süsteemi juhtivus on siiski piisavalt suur EAP jaoks. [EMIm][TFSI] juhtivus väheneb membraaniga süsteemis rohkem kui [EMIm][OTf] membraaniga süsteemis. Põhjendus selleks võib olla, et kuna želatiin ja [EMIm][OTf] on mõlemad hüdrofiilsed materjalid, mõjutab süsteemi hüdrofiilsus ionide transporti polümeermaatriksis. Ioonjuhtivus tõuseb, kui polümeeril ja IL-l on sarnane hüdrofiilsus.<sup>57</sup> Võrreldes [EMIm][TFSI]-s immutatud želatiinmembraani ioonjuhtivust [EMIm][TFSI]-s immutatud PVdF membraani ioonjuhtivusega (0,783 mS/cm<sup>58</sup>) näeb, et kasutatud membraani omadused mõjutavad juhtivust oluliselt. PVdF on inertne polümeer, seetõttu ei teki IL-ga tugevaid interaktsioone nagu želatiinkiudude puhul ning membraan+IL süsteemi ioonjuhtivus on suurem. Eriti tugevad interaktsioonid želatiinkiududega on iseloomulikud koliinkatiooniga IL-dele, sest nii koliin kui karboksülaatioonid moodustavad tugevaid vesiniksidemeid. Lisaks on koliin IL-d tunduvalt viskoossemad võrreldes teiste kasutatud IL-dega, mis veelgi vähendab süsteemi juhtivust.

Ioonjuhtivus alaneb membraaniga süsteemis mõlema membraani puhul, sest mõlemad polümeerid on mittejuhtivad ja seega käituvad takistitena. Kuigi erinevate IL-de ja membraanide kooslused omavad mõnevõrra erinevaid juhtivusi, järeldub tulemustest, et želatiinmembraane saab EAP-des edukalt rakendada.

Saadud tulemuste puhul on oluline mõista, et kasutatud mõõtmismeetod ei pruugi olla optimaalne želatiinmembraani ja IL süsteemi ioonjuhtivuse määramiseks. Koliinkatsoonide IL-ga immutades pehmenes želatiinmembraan ja tekkis geelilaadne struktuur. IL-e ja želatiinkiudude vahel tekkisid tugevad interaktsioonid, mis on tingitud mõlema materjali hüdrofiilsest omadusest. On teada, et karboksülaatioonid lahustavad tselluloosi, seega võib geeli laadse membraani põhjuseks olla ka membraani osaline lahustumine. Sellise geelitaolise struktuuriga membraani asetamine kullast elektrodide klemmide vahele surub materjali kokku, väheneb membraani paksus teadmata suuruse võrra ning ioonjuhtivuse arvutamisel (võrrand 1) kasutatakse tegelikult valet väärtust. [EMIm] katioonidega IL-e puhul ei muutu želatiinmembraani struktuur geelijaks, sest nende IL-e anioonid on teised ja ei tekita vesiniksidemeid kiududega. Ristsidestatud želatiinkiud on vees lahustuvad ning nendele mõjub õhuniiskus ja vesi küllastunud IL-est. Sellest tulenevalt ei pruugi [EMIm] katioonidega IL-ga mõõdetud membraan+IL süsteemi ioonjuhtivuse väärtused samuti olla täiesti tõesed, sest on võimalik kiudude pehmenemine, osaline lahustumine ja seega membraani paksus võib olla algsest väärtusest erinev.

Oluline on edaspidiste katsete jaoks leida õige impedantsi mõõtmise viis, kus kirjeldatud probleeme võimalikult palju vältida. Paratamatult ei ole võimalik vältida želatiinkiudude lahustuvust vee suhtes, seetõttu sooviti töös uurida vee suhtes palju inertsemat kitosaani. Puhta hüdrolüüsitud kitosaani elektrokeetruse protsessi ei saadud ideaalseks, seega otsustati proovida moodustada želatiini ja kitosaani komposiitkiudusid, liitmaks kahe materjali head omadused.

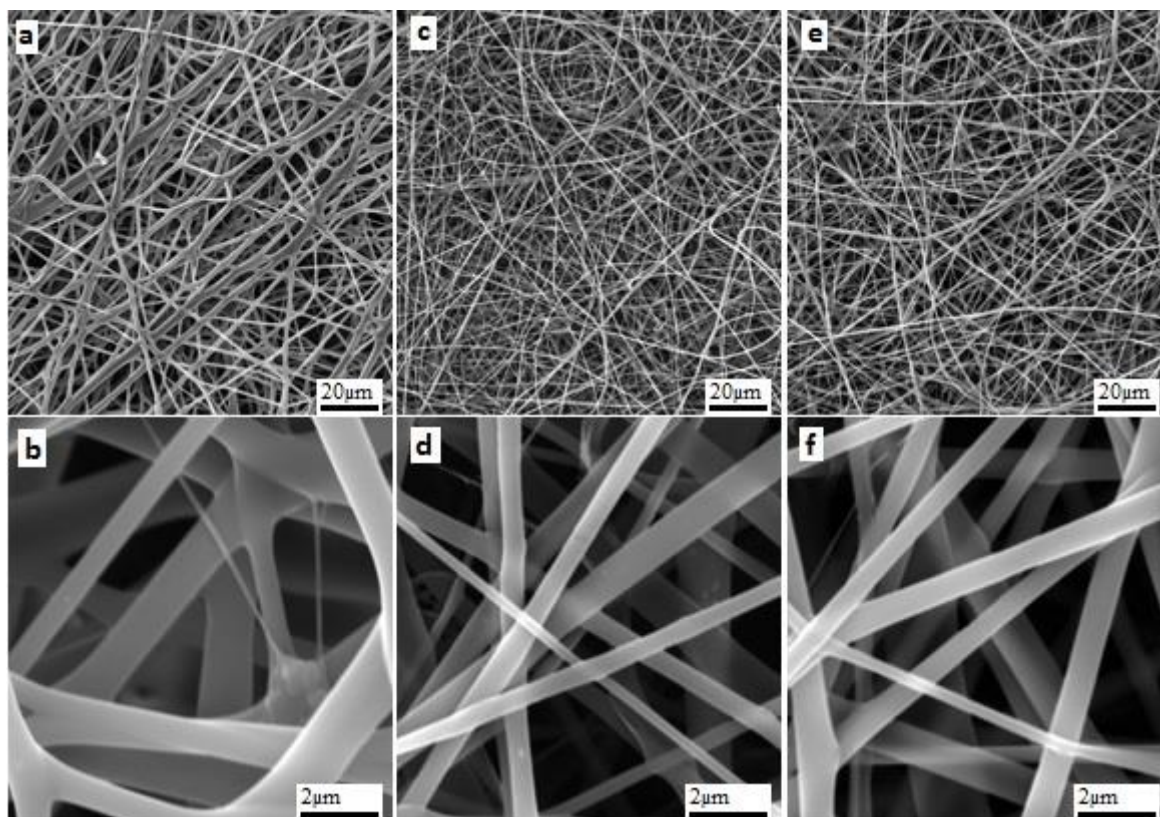
### **3.4 Želatiini ja kitosaani komposiitkiud**

#### **3.4.1 Komposiitkiudude elektroketrus**

Elektroketruse parameetrid said valitud arvestades želatiini ja kitosaani individuaalseid elektroketruse tingimusi ning arvestades sellega, et želatiini osakaal lahuses on suurem. 60 % AcOH-s ja 70:30 želatiini-kitosaani segu suhtega lahuste elektroketrus oli väga sarnane kitosaani lahuste puhul, toimus pidev lahuse tilkumine, lahusetilgad jõudsid kollektorini. Kiudude moodustumine oli pidevam kui puhta kitosaanilahusega, sest želatiini jaoks on optimaalsed elektroketruse tingimused teada. Selleks, et vähendada kitosaani mõju elektroketruse protsessile, valmistati 60 ja 70 % AcOH-s 80:20 suhtega lahused. 60 % AcOH lahusega elektroketramisele sai parima tulemuse pinge väärtusel 20 kV. Kitosaani osakaalu vähendamine komposiitkiu lahuses ei kõrvaldanud lahuse tilkumist süsteemi. 70 % AcOH lahusega oli kiudude moodustumine parim kõikide kasutatud lahuste puhul. Tilkumist esines tunduvalt vähem ja tilkade suurused olid samuti väikseimad kui pumpamiskiirus oli 10 µl/min.

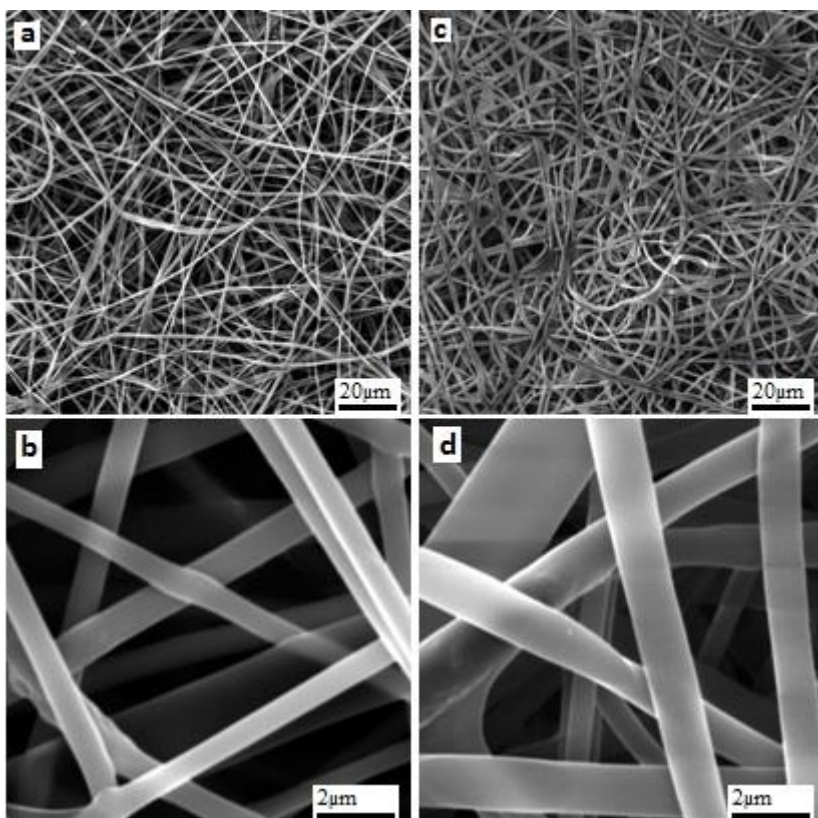
### 3.4.2 Komposiitkiudude morfoloogia ning želatiin- ja komposiitmebraanide võrdlus

Joonistel 18 ja 19 on esitatud komposiitkiudude ja ristsidestatud komposiitkiudude SEM pildid.



Joonis 18. SEM pildid elektrokedratud želatiini ja kitosaani komposiitkiududest 60 % AcOH lahuses. a,b - 70:30 želatiini-kitosaani suhtega, 22-28 kV, 8-15  $\mu\text{l}/\text{min}$ ; c,d - 70:30 želatiini-kitosaani suhtega, 20-24,5 kV, 10-15  $\mu\text{l}/\text{min}$ ; e,f - 80:20 želatiini-kitosaani suhtega, 20 kV, 8  $\mu\text{l}/\text{min}$ .

Joonisel 18a,b moodustusid siledapinnalised kiud, mis on kokkukleepunud ning kiudude vahel esineb rebenenud struktuure, mis on kokkukleepunud kiudude vahelisest nihkumisest tulenev. Samuti esineb vähesel määral kuivanud lahuse tükke kiududel, mis on tekkinud lahuse elektroketruse süsteemi tilkumise tõttu. Kiudude diameetrid jäävad vahemikku 200-2000 nm, keskmine diameeter on 1021 nm. Sama lahusega teistsuguste parameetritega elektrokedratud kiud on samuti siledad, silindri kujulised ja harva esineb lindikujulisi struktuure. Neis esineb tükke kiududel rohkem kui eelmistel kiududel. Keskmine diameeter on 592 nm, vahemik 300-1000 nm, mis tähendab, et väiksem pumpamiskiirus ja pinge on komposiitkiudude valmistamiseks parem. 80:20 suhtega komposiitkiudude struktuur ei muutu võrreldes 70:30 suhtega moodustunud kiududega. Kiud on vähem kokku kleepunud, kui vähesel määral esineb helmeid. Kiudude diameetritevahemik on 300-1100 nm ja keskmine diameeter on 619 nm.



Joonis 19. SEM pildid elektrokedratud 80:20 želatiini ja kitosaani suhtega komposiitkiududest 70 % AcOH lahuses. a,b – elektroketruse parameetritel 20 kV, 10 µl/min; c,d – 0,5 h ristsidestatud kiud 175 °C juures.

70 % AcOH lahusega moodustunud komposiitkiud on siledapinnalised ja silindri kujulised kiud, esineb lindikujulisi struktuure, mis on iseloomulikud želatiinkiududele. Esineb kiudude kokku kleepumist ja väheseid krobelisi osasid kiududes, mis on suuremad lahusetükid kiududel pinnal. Moodustunud kiud on vahemikus 650-1740 nm, kiudude keskmine diameeter on 907 nm (joonis 19a,b). Kõige väiksema diameetrivahemikuga ja keskmise diameetriga kiud saadi 60 % AcOH lahusega 70:30 suhtega komposiitkiudude elektroketramisel.

Arvestades elektroketruse protsessi, on parim katsetatud lahustest komposiitkiudude valmistamiseks 70 % AcOH-ga 80:20 želatiin-kitosaani seguga valmistatud lahused parameetritega 15 cm, 20 kV, 8 µl/min ja 0,6 mm. Seetõttu ristsidestati nendel tingimustel valmistatud komposiitkiudusid. SEM pilditelt ei ole märgata ristsidestamisel kiudude struktuuri muutusi, kuid aurustub membraanist üleliigse lahusti (joonis 19c,d). Kiudude diameetrivahemik on 650-1700 nm, keskmine diameeter on 1084 nm.

Komposiitmembraan on kaetud tumedate laikudega (lisa 2), mis on membraanile jõudnud kuivanud lahusetilgad tulenevalt mitte ideaalsete elektroketruse tingimustest. Membraan on

seetõttu võrreldes želatiinmembraaniga rabeledam (lisa 3). Täiesti ideaalseid tingimusi ei õnnestunud kitosaani kiudude moodustamiseks leida, seega mõjutab kitosaani osa lahuses suurel määral komposiitkiudude elektrokeetruse protsessi ja kiudude moodustumist. Seetõttu ei kasutatud käesolevas töös komposiitmembraane EAP-de valmistamisel.

### 3.5 EAP-de iseloomustus

#### 3.5.1 EAP-de IL sissevõtt

EAP, mille membraani kiud ei ole polüüpürooli poolt kapseldatud, võtsid endasse IL-e protsentuaalselt sisse vähem kui želatiinmembraanid, kuid grammides suhteliselt sama palju. Seega polüüpürooliga katmine ei takista želatiinmembraanil käitumast elektrolüüdi reservuaarina. Tabelis 5 on esitatud mõõtmistulemused EAP-de IL sissevõtust.

Tabel 5. IL-de sissevõtt elektroaktiivsete polümeeride poolt.

Polüüpürooliga kaetud želatiinmembraani paksus, $\mu\text{m}$	IL	Polüüpürooliga kaetud želatiinmembraani kaal, mg	IL sissevõtt, mg	IL sissevõtt, %
95	[EMIm][OTf]	1,9	0,8	42
115	[EMIm][TFSI]	3,4	0,9	27
109	[Ch][Glu]	3	1,1	37
60	[Ch][Mal]	1,9	0,7	37

### 3.5.2 EAP-de aktuaatorite liigutusulatuse mõõtmine

Bioühilduvate EAP-de üheks rakenduseks saab olla aktuaator, seega selleks, et katsetada želatiinmembraanide võimet toimida EAP-de rakenduses, valmistati membraanidest aktuaatorid. Kõik valmistatud aktuaatorite elektroodide materjaliks on polüpurrool. EAP-de liigutusulatuste tulemused on esitatud alljärgnevas tabelis 6.

Tabel 6. EAP-de liigutusulatus mikromeetrites.

IL \ membraan	[EMIm][OTf]	[EMIm][TFSI]	[Ch][Glu]	[Ch][Mal]
20 µm želatiin	-	-	-	-
130 µm želatiin	33	49	46	60
135-145 µm PVdF	80	92	13	20

Esmased valitud katsetingimused ei olnud optimaalsed hindamaks põhjalikult želatiinmembraanidest valmistatud aktuaatorite liigutusulatuse toimimist. Liigutusulatuse katsetes kestis suure müra esinemine kogu katseperioodil (lisa 4). Saab oletada, et tsüklite arv peab olema suurem iseloomustamaks valmistatud EAP aktuaatorite liigutusulatust ja müra vähendamiseks. Töö eesmärgiks ei olnudki liigutusulatuse optimaalsete parameetrite leidmine, vaid bioühilduvate EAP-de valmistamine. Liigutusulatuse katsed näitavad, kas valmistatud EAP-sid saab üldse kasutada aktuaatoritena.

20 µm želatiin valmistatud aktuaator sattus lühisesse, sest see oli liiga õhuke antud rakenduse jaoks, seega valmistati želatiinist paksem mõõteobjekt. Võrdluseks tehti PVdFiga katsed, sest see materjal on üks enam kasutatud membraan kolmekihiliste EAP-de aktuaatorite valmistamiseks.

Liigutusulatus sõltub kasutatavast EAP aktuaatori suurusel, struktuurist ja elektrolüüdist. Želatiinmembraanidest valmistatud EAP-de puhul oli [EMIm] katioonidega liigutusulatuse vahemik 30-50 mikromeetrit, [Ch] katioonide 40-60 mikromeetrit. Need väärtused ei tähenda ilmselgelt, et [Ch] katiooniga IL on antud rakenduses paremad elektrolüüdid, sest täpselt

ühesuguseid aktuaatoreid ei olnud võimalik valmistada. Erinevused tulenevad juba sellest, et želatiinmembraani paksus ei ole kogu membraani ulatuses ühtlane. Membraan on keskelt paksem kui äärtest, see tuleneb eelnevalt kirjeldatud elektroketruse protsessi omapärast. Samuti varieerub polüpürroolikihi paksus.

PVdF membraaniga valmistatud aktuaatorite liigutusulatus oli vahemikus 10-100, kusjuures [EMIm] katiooniga väärtused olid suuremad. Saadud tulemustest järeldub, et bioühilduvad [Ch] katioonil baseeruvad IL on võimelised toimima EAP rakenduses elektrolüütidenä.

Rohkem informatsiooni on vaja, et hinnata liigutuskatsete tulemusi ehk tuleb leida optimaalsed parameetrid, ning aru saada, mis mõjutab koliiniga katsete tulemusi. Teadaolevad limiteerivad faktorid on membraani ja polüpürroolikihtide paksus. Samuti on võimalik želatiinmembraani kullaga katmise asemel bioühilduvat elektrodmatejali algselt keemiliselt süteesida želatiinmembraanile. Seega võib väheneda aktuaatori jäikus ja iseloomustamiseks vajav tsüklite koguarv väiksemaks muutuda.



## KOKKUVÕTE

Käesoleva magistritöö töö eesmärgiks oli valmistada elektroaktiivsed polümeerid (EAP), kasutades bioühilduvaid membraane. Eesmärgi saavutamiseks valmistati želatiini ja kitosaani membraanid elektroketruse meetodiga ning kitosaani jaoks leiti optimaalsed valmistamise parameetrid. Valiti välja sobivad želatiinist membraanid EAP valmistamiseks, iseloomustati membraanide omadusi nagu kiudude ruumtihedus, membraanide käitumine elektrolüüdi reservuaarina ja membraaniioonjuhtivus. Seejärel testiti valmistatud EAP-de käitumist aktuaatoritena.

Töö eesmärk saavutati: leiti kasutatud kitosaani jaoks optimaalsed elektroketruse parameetrid, milleks on vahemaa kollektorini 12 cm, rakendatud kõrgepinge 24-25 kV, lahuse pumpamiskiirus 5 µl/min, nõela diameeter 0,6 mm ja 90% AcOH-s 14 wt% lahusekonsentratsioon. Moodustunud kiud on diameetrivahemikus 100-670 nm. Tööst järeldub, et želatiinmembraane saab kasutada EAP valmistamiseks - membraan on võimeline olema elektrolüüdi reservuaar, kusjuures ionsete vedelike (IL) puhul imasid membraanid endasse IL-e koguse, mis ületas vähemalt kahekordselt enda massi. Želatiinmembraanid alandavad IL-e ionjuhtivuse väärtust 90% võrra, kuid membraani ja IL-u süsteemi juhtivus on siiski piisavalt suur EAP kohta. Valmistatud aktuaatorid polüpürroolist elektroodidega olid võimelised piisavalt paksu želatiinmembraani puhul liigutama piisavalt palju, et neid saaks kasutada näiteks biosüsteemides rakkude mõjutamiseks.

Edasisteks uurimisaladeks saab välja tuua kolm suunda:

- optimeerida kindlaks määratud molekulmassiga kitosaanide elektroketruse protsessi nii, et oleks võimalik läbi viia kitosaani ja želatiin-kitosaan komposiitmembraanide puhul samasugused iseloomustused nagu antud töös tehtud želatiinmembraanidega;
- leida optimaalne mõõtmisüsteem ja tingimused iseloomustamiseks biopolümeeri ja biopolümeer+elektrolüüt süsteemi ionjuhtivust;
- leida optimaalsed tingimused bioühilduvate EAP-de aktuaatorite liigutusulatuste määramiseks ning iseloomustada sellised EAP-sid teistes rakendustes, näiteks sensoritena.

## SUMMARY

The purpose of this thesis is to produce electroactive polymers (EAPs) by using biocompatible membranes. To achieve this goal, gelatin and chitosan membranes were produced via electrospinning, where optimal processing parameters for electrospinning chitosan were found. Appropriate gelatin membranes were selected to produce EAPs, the membranes properties such as fiber volume density, the ability to act as an electrolyte reservoir and ionic conductivity were characterized. Thereafter the membranes were tested as EAP actuators.

Optimal parameters for electrospinning chitosan were found and they are as follows: distance to collector 12 cm, applied voltage 24-25 kV, pumping rate 5  $\mu$ l/min, needle diameter 0,6 mm and 14 wt% solution concentration in 90% AcOH. The diameters of formed chitosan fibers are between 100-670 nm. Gelatin membranes can be used for producing EAPs - the membrane acts as an electrolyte reservoir, where the amount of ionic liquid (IL) absorbed is at least twice the weight of the membrane. Gelatin membranes lower the ionic conductivity on IL by 90 %, but the membrane and IL systems conductivity is still high enough for EAP applications. Actuators, produced with polypyrrole (PPy) electrodes, were able to bend enough for them to be used to influence biosystems such as cells.

Suggestions for further research are:

- optimizing the electrospinning of chitosan with a fixed molecule weight in order to conduct the same characterization experiments for chitosan and gelatin-chitosan composite membranes used for gelatin in this research;
- finding an optimal ionic conductivity measurement set-up in order to characterize biopolymers and biopolymer+electrolyte systems;
- finding optimal parameters for bending characterization of biocompatible EAP and characterization of these EAP in other applications such as sensors.

## TÄNUSÕNAD

Täna oma juhendajaid kõikide soovitude ja ideede eest, mis aitasid töö valmimisele kaasa. Täna Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituudi arukate materjalide ja seadmete laborikaaslast Fred Elhit EAP aktuaatorite valmistamises ja nende liigutusulatuse katsete läbiviimises. Samuti täna teisi laborikaaslasti põnevate ja sisukate arutelude eest. Täna Tartu Ülikooli Füüsikainstituudi nanostruktuuride füüsika laboris elektrokeetruse seadme konstrueerijat Fredrik Pungat ning selle jaoks juhtsüsteemide disainijat Madis Lobjakat. Täna oma elukaaslast, pere ja sõpru toetuse ja kaasa elamise eest kogu magistriõppe perioodil.

## KASUTATUD KIRJANDUS

- 
- <sup>1</sup> N. Bicak, „A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate,“ J. Mol. Liq. 116, 15– 18 (2005).
- <sup>2</sup> R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic Liquids as Green Solvents – Progress and Prospects*, (American Chemical Society, Washington, DC, 2003).
- <sup>3</sup> E. Kowsari, „Advanced Applications of Ionic Liquids in Polymer Science,“ in *Ionic Liquids: Applications and Perspectives* (InTech, 2011), Lk 2-28.
- <sup>4</sup> A. Baji, Y.-W. Mai, S.-C. Wong, M. Abtahi, P. Chen, „Electrospinning of polymer nanofibers: Effects on oriented morphology, structures and tensile properties,“ Compos. Sci. Technol. 70, 703-718 (2010).
- <sup>5</sup> N. Bhardwaj, S. C. Kundu, „Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique,“ Biotechnol. Adv. 20, 325-334 (2010).
- <sup>6</sup> D. Rodoplu, M. Mutlu, „Effects of Electrospinning Setup and Process Parameters on Nanofiber Morphology Intended for the Modification of Quartz Crystal Microbalance Surfaces,“ J. Eng. Fiber. Fabr. 7, 118-123 (2012).
- <sup>7</sup> R. Zhou, W. Liu, J. Kong, D. Zhou, G. Ding, Y. W. Leong, P. K. Pallathadka, X. Lu, „Chemically Cross-Linked Ultrathin Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride-Cohexafluoropropylene) Nanofibrous Mats As Ionic Liquid Host In Electrochromic Devices,“ Polymer 55, 1520-1526 (2014).
- <sup>8</sup> W. Cui, X. Li, S. Zhou, J. Weng, „Investigation On Process Parameters Of Electrospinning System Through Orthogonal Experimental Design,“ J. Appl. Polym. Sci. 103, 3105–3112 (2007).
- <sup>9</sup> A. Awal, M. Sain, M. Chowdhury, „Preparation Of Cellulose-Based Nano-Composite Fibers By Electrospinning And Understanding The Effect Of Processing Parameters,“ Composites: Part B 42, 1220–1225 (2011).
- <sup>10</sup> A. P. Bhattarai, K. B. Thapa, R. B. Basnet, S. Sharma, „Electrospinning: How to Produce Nanofibers Using Most Inexpensive Technique? An Insight into the Real Challenges of Electrospinning Such Nanofibers and Its Application,“ Int. J. Biomed. & Adv. Res. 5, 401-405 (2014).
- <sup>11</sup> S. Ramakrishna, K. Fujihara, W-E. Teo, T.C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers* (World Scientific Publishing, Singapore, 2005).

- 
- <sup>12</sup> Q. P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, „Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review,” *Tissue Eng.* 12, 1197-1211 (2006).
- <sup>13</sup> P. Gupta, C. Elkins, T. E. Long, G. L. Wilkes, „Electrospinning Of Linear Homopolymers Of Poly(Methyl Methacrylate): Exploring Relationships Between Fiber Formation, Viscosity, Molecular Weight And Concentration In A Good Solvent,” *Polymer* 46, 4799–4810 (2005).
- <sup>14</sup> Z. Li, C. Wang, *One-Dimensional nanostructures: Electrospinning Technique and Unique Nanofibers* (Springer Publisher, Australia, 2013).
- <sup>15</sup> T. Uyar, F. Besenbacher, „Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity,” *Polymer* 49, 5336–5343 (2008).
- <sup>16</sup> S.A. Theron, E. Zussman, A.L. Yarin, „Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions,” *Polymer* 45, 2017–2030 (2004).
- <sup>17</sup> C.J. Thompson, G.G. Chase, A.L. Yarin, D.H. Reneker, „Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model,” *Polymer* 48, 6913-6922 (2007).
- <sup>18</sup> W. Cheng, Q. Yu, Q. Zhiming, Y. Yan, „Effects of Different Ionic Liquids on the Electrospinning of a Polyacrylonitrile Polymer Solution,” *Appl. Polym. Sci.* 130, 2359-2368 (2013).
- <sup>19</sup> P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis* (Strauss Offsetdruck GmbH, Mörlenbach, 2002).
- <sup>20</sup> K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler, „Room temperature ionic liquids and their mixtures—a review,” *Fluid Phase Equilib.* 219, 93–98 (2004).
- <sup>21</sup> Y. Chen, Y. Zhang, F. Ke, J. Zhou, H. Wang, D. Liang, „Solubility of neutral and charged polymers in ionic liquids studied by laser light scattering,” *Polymer* 52, 481–488 (2011).
- <sup>22</sup> S.G. Cull, J.D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K.R. Seddon, G.J. Lye, „Room-Temperature Ionic Liquids as Replacements for Organic Solvents in Multiphase Bioprocess Operations,” *Biotechnol. Bioeng.* 69, 227-233 (2000).
- <sup>23</sup> W. Gouveia, T.F. Jorge, S. Martins, M. Meireles, M. Carolino, C. Cruz, T.V. Almeida, M.E.M. Araújo, „Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials,” *Chemosphere* 104, 51-56 (2014).
- <sup>24</sup> R. FM Frade, C. AM Afonso, „Impact of ionic liquids in environment and humans: An overview,” *Hum. Exp. Toxicol.* 29, 1038-1054 (2010).

- 
- <sup>25</sup> S. P.M. Ventura, F. A. e Silva, A. M.M. Gonçalves, J. L. Pereira, F. Gonçalves, J. A.P. Coutinho, „Ecotoxicity analysis of cholinium-based ionic liquids to *Vibrio fischeri* marine bacteria,” *Ecotox. Environ. Safe.* 102, 48-54 (2014).
- <sup>26</sup> Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, „Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of Biomaterials,” *Green Chem.* 9, 1155-1157 (2007).
- <sup>27</sup> K. D. Weaver, H. J. Kim, J. Sun, D. R. MacFarlane, G. D. Elliott, „Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications,” *Green Chem.* 12, 507-513 (2010).
- <sup>28</sup> N. Okutan, P. Terzi, F. Altay, „Affecting parameters on electrospinning process and characterization of electrospun gelatin nanofibers,” *Food Hydrocolloid.* 39, 19-26 (2014).
- <sup>29</sup> AM S. Chowdhury, M. Rahman, P. Poddar, S. R. Alam, . Dey, N. Md S. Khan, Md A. Akbar, R.A Khan, Z. Nasreen, „Studies on the  $\gamma$ -Irradiated Polyvinyl Alcohol (PVA) Blended Gelatin Films,” *J. Adv. Chem. Eng.* 5, 141-147 (2015).
- <sup>30</sup> W. Lu, M. Ma, H. Xu, B. Zhang, X. Cao, Y. Guo, „Gelatin nanofibers prepared by spiral-electrospinning and cross-linked by vapor and liquid-phase glutaraldehyde,” *Mater. Lett.* 140, 1–4 (2015).
- <sup>31</sup> A. L. Butchera , C. T. Koha, M. L. Oyen, „Systematic mechanical evaluation of electrospun gelatin meshes,” *J. Mech. Behav. Biomed.* 69, 412–419 (2017).
- <sup>32</sup> J. Ahmed, „Rheological Properties of Gelatin and Advances in Measurement,” in *Advances in Food Rheology and its Applications*, J. Ahmed, P. Ptaszek, S. Basu. (Elsevier, Amsterdam, 2017).
- <sup>33</sup> K. Siimon, K. Mõisavald, H. Siimon, M. Järvekülg, „Increasing mechanical strength of electrospun gelatin nanofibers by the addition of aluminum potassium sulfate,” *J. Appl. Polym. Sci.* 132, 1–5 (2015).
- <sup>34</sup> K. Siimon, H. Siimon, M. Järvekülg, „Mechanical characterization of electrospun gelatin scaffolds cross-linked by glucose,” *J. Mater. Sci. – Mater. M.* 26, 1–9 (2015).
- <sup>35</sup> J. D. Schiffman, C. L. Schauer, „One-Step Electrospinning of Cross-Linked Chitosan Fibers,” *Biomacromolecules* 8, 2665-2667 (2007).
- <sup>36</sup> M. Kaya, B. Akyuz, E. Bulut, I. Sargina, F. Eroglu, G. Tan, „Chitosan nanofiber production from *Drosophila* by electrospinning,” *Int. J. Biol. Macromol.* 92, 49-55 (2016).
- <sup>37</sup> M. A. Kiechel, C. L. Schauer, „Non-covalent crosslinkers for electrospun chitosan fibers,” *Carbohydr. Polym.* 95, 123-133 (2013).

- 
- <sup>38</sup> Y.-F. Qian, K.-H. Zhang, F. Chen, Q.-F. Ke, X.M. Mo, „Cross-Linking of Gelatin and Chitosan Complex Nanofibers for Tissue Engineering Scaffolds,” *J. Biomat. Sci. – Polym. E.* 22, 1099-1113 (2011).
- <sup>39</sup> H. Homayoni, S. Abdolkarim, H. Ravandi, M. Valizadeh, „Electrospinning of chitosan nanofibers: Processing optimization,” *Carbohydr. Polym.* 77, 656-661 (2009).
- <sup>40</sup> X. Geng, O.-H. Kwon, J. Jang, „Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution” *Biomaterials* 26, 5427-5432 (2005).
- <sup>41</sup> R. R. Klossner, H. A. Queen, A. J. Coughlin, W. E. Krause, „Correlation of Chitosan’s Rheological Properties and Its Ability to Electrospin,” *Biomacromolecules* 9, 2947-2953 (2008).
- <sup>42</sup> R. B. Trinca, C. B. Westin, J. A. Fracassi da Silva, Â. M. Moraes, „Electrospun multilayer chitosan scaffolds as potential wound dressings for skin lesions,” *Eur. Polym. J.* 88, 161-170 (2017).
- <sup>43</sup> A. C. Mendes, K. Stephansen, I. S. Chronakis, „Electrospinning of food proteins and polysaccharides,” *Food Hydrocolloid.* 68, 53-68 (2017).
- <sup>44</sup> R. Temmer, *Electrochemistry and Novel Applications of Chemically Synthesized Conductive Polymer Electrodes* (Tartu, 2014).
- <sup>45</sup> R. Temmer, I. Must, F. Kaasik, A. Aabloo, T. Tamm, „Combined chemical and electrochemical synthesis methods for metal-free polypyrrole actuators,” *Sensor. Actuator. B-Chem.* 166, 411–418 (2012).
- <sup>46</sup> J. Tamm, T. Raudsepp, M. Marandi, T. Tamm, „Electrochemical properties of the polypyrrole films doped with benzenesulfonate” *Synthetic Met.* 157, 66–73 (2007).
- <sup>47</sup> C. Li, J.H. Hsieh, Y.T. Lee, „Effects of radio frequency power on the microstructures and properties of plasma polymerized polypyrrole thin films,” *Vacuum* 140,132-138 (2017).
- <sup>48</sup> A.T. Ramaprasada, D. Lathab, V. Rao, „Synthesis and characterization of polypyrrole grafted chitin,” *J. Phys. Chem. Solids* 104, 169–174 (2017).
- <sup>49</sup> M. Laya, I. González, J. A. Tarrés, N. Pellicer, K. N. Bun, F. Vilaseca, „High electrical and electrochemical properties in bacterial cellulose/polypyrrole membranes,” *Eur. Polym. J.* 91, 1-9 (2017).
- <sup>50</sup> R. Temmer, R. Kiefer, A. Aabloo, T. Tamm, „Direct chemical synthesis of pristine polypyrrole hydrogels and their derived aerogels for high power density energy storage applications,” *J. Mater. Chem. A* 1, 15216–15219 (2013).

- 
- <sup>51</sup> B. Bideau, J. Bras, N. Adoui, E. Loranger, C. Daneault, „Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: Barrier and antioxidant characterization,“ *Food Packag. Shelf Life* 12, 1–8 (2017).
- <sup>52</sup> K. Siimon, *Electrospun gelatin cross-linked by glucose* (Tartu, 2016).
- <sup>53</sup> H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* (John Wiley & Sons Inc, New Jersey, 2005)
- <sup>54</sup> B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors Scientific Fundamentals and Technological Applications* (Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999).
- <sup>55</sup> P. Hapiot, C. Lagrost, „Electrochemical Reactivity in Room-Temperature Ionic Liquids,“ *Chem. Rev.* 108, 2238–2264 (2008).
- <sup>56</sup> H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, „Fast cycling of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]–,“ *J. Power Sources* 160, 1308–1313 (2006).
- <sup>57</sup> R. Zhao, *Ion Transport and Storage in Ionic Electroactive Polymer Membranes* (Pennsylvania, 2012).
- <sup>58</sup> R. Temmer, A. Maziz, C. Plesse, A. Aabloo, F. Vidal, T. Tamm, „In search of better electroactive polymer actuator materials: PPy versus PEDOT versus PEDOT–PPy composites,“ *Smart Mater. Struct.* 22, 1–16 (2013).



# LISAD

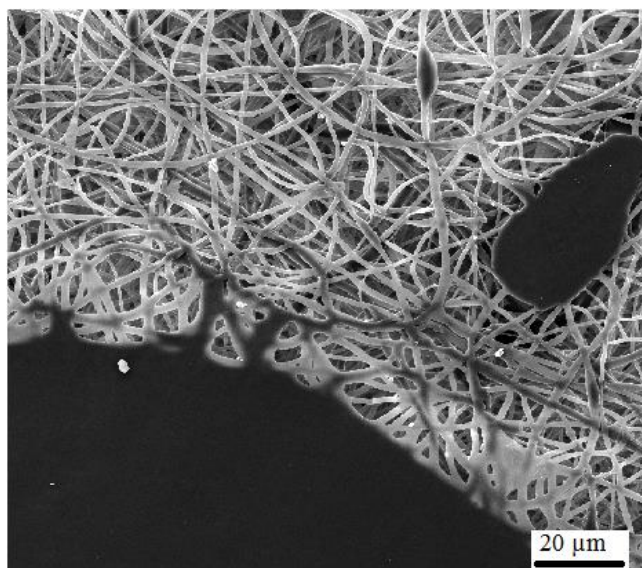
## Lisa 1

Tabel 7. Kitosaaniga valmistatud lahused elektroketruse jaoks.

kitosaani kontsentratsioon, %	AcOH lahuse kontsentratsioon, %	elektroketruse tingimused			
		pinge, kV	pumpamis- kiirus, µl/min	vahemaa, cm	nõela d., mm
2	2	16-23	1-8	10,15,20	0,6
5	5	-	-	-	-
3	90	20	0,3-16,5	10	0,6
2,5		23-25	5	10	0,7
2					
5		16-27	8-15	10,12,15	0,6
47h hüdrolyüsitud kitosaani kontsentratsioon, %	AcOH lahuse kontsentratsioon, %	elektroketruse tingimused			
		pinge, kV	pumpamis- kiirus, µl/min	vahemaa, cm	nõela d., mm
3	90	20-27	15-20	10; 12	0,7
10		20-29	15	12	0,6
12		20-28	6-20	10; 12; 18	
13		24,5	5	12	0,6
13,5		24,5	5	8; 12	
14		23-30	3-5	8; 12	

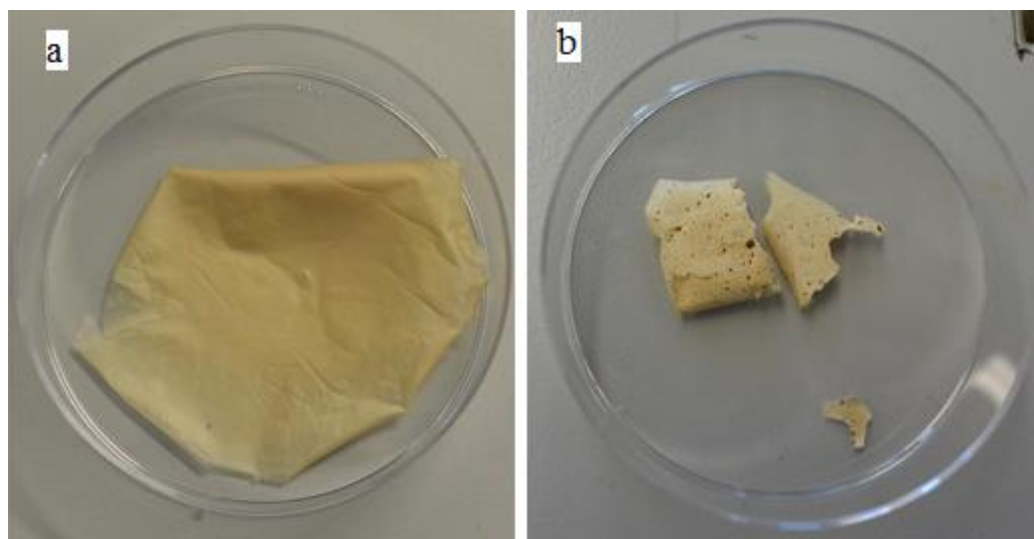
14,5		20-24,5	3-20	12	
15		26-29	2-25	12	0,6
15,5		22-27	10-20	12	
16		20-25	20	12	0,7; 0,6
17		23-29	2-20	12; 15	
18		-	-	-	-

## Lisa 2



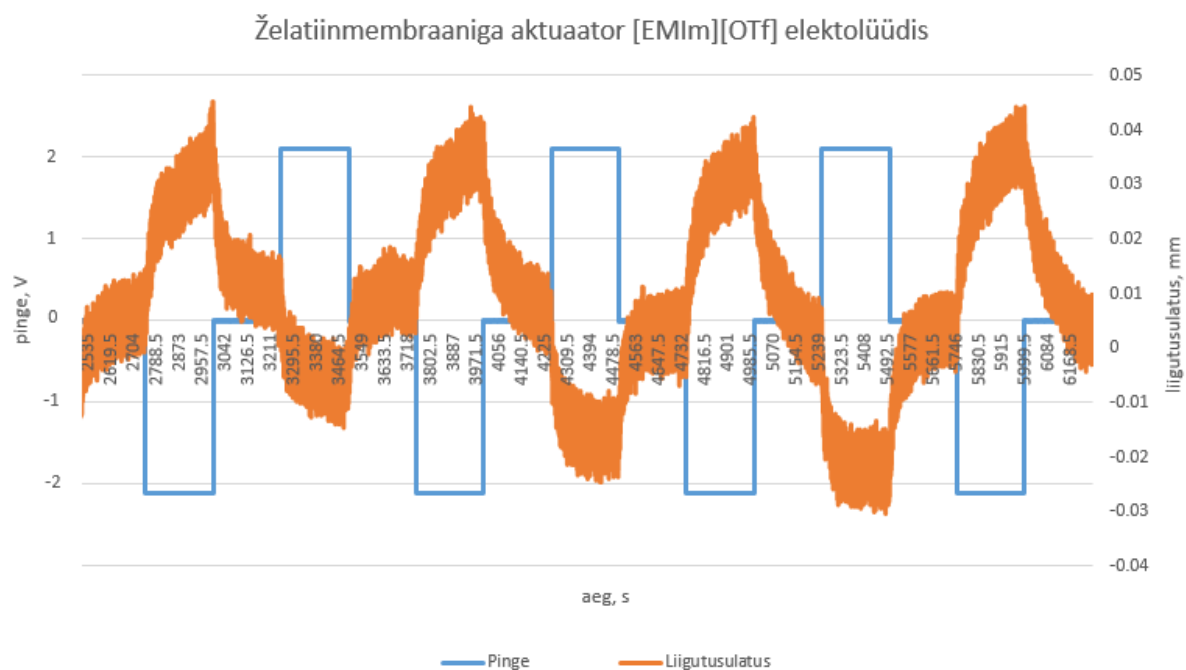
Joonis 18. SEM pilt ristsidestatud želatiin-kitosaan komposiitkiududest membraanile sattunud lahusetilkadega.

### Lisa 3



Joonis 19. Fotod ristsidestatud želatiin ja želatiin-kitosaan komposiitmembraanidest. a) želatiinmembraan, b) komposiitmembraan.

## Lisa 4



Joonis 20. 130  $\mu\text{m}$  paksuse želatiinmembraaniga valmistatud EAP aktuaatori liigutusulatuse mõõtmise graafik kasutades elektrolüüdina [EMIm][OTf].

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Kadi-Anne Küppar

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Biopolümeersete membraanide iseloomustus kolmekihiliste elektroaktiivsete polümeeride rakenduseks“, mille juhendajad on PhD Kaija Põhako-Esko ja PhD Marti Järvekülg,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 31.05.2017